

**Optische Anregungen der Valenzelektronen von Argon,
Krypton und Xenon in festem und gasförmigem
Zustand zwischen 6 eV und 20 eV**

Volker Saile

1976



Digitized by the Internet Archive
in 2026

Optische Anregungen der Valenzelektronen von Argon,

Krypton und Xenon in festem und gasförmigem

Zustand zwischen 6 eV und 20 eV.

Inaugural-Dissertation

zur

Erlangung des Doktorgrades

des

Fachbereiches Physik

der

Ludwig-Maximilians-Universität München

vorgelegt von

Volker Saile

aus

Bad Mergentheim

München, Juli 1976

1. Berichterstatter: Dr. M. Skibowski
2. Berichterstatter: Prof. Dr. J. Brandmüller

Tag der mündlichen Prüfung: 30.7.1976



Inhaltsverzeichnis

	<u>Seite</u>
1. Einleitung	1
2. Experimenteller Aufbau	6
2.1 Lichtquelle	6
2.2 Konzeption der Apparatur	11
2.3 Anschluß an den Beschleuniger	17
2.4 Toroidspiegel und Spiegelhalterung	18
2.5 Monochromator	22
2.6 Probenkammer	25
2.7 Aufbau und Justierung	26
2.8 Testmessungen	28
3. Die Absorption der $3p^6$, $4p^6$ und $5p^6$ Schalen von Ar, Kr und Xe	34
3.1 Resonanzlinien	36
3.2 Der Bereich der Autoionisation	40
3.3 Autoionisations- und Resonanzlinien in einem statischen elektrischen Feld	50
4. Volumen- und Oberflächenexzitonen in den festen Edelgasen	57
4.1 Experimentelle Anordnung zur Untersuchung der Volumen- und Oberflächenexzitonen	60
4.2 Volumenexzitonen	66
4.2.1 Energielagen und daraus abgeleitete Größen	66
4.2.2 Die Abweichung der $n = 1$ -Exzitonen vom Wanniermodell	70
4.2.3 Austauschwechselwirkung und Triplettexzitonen	73
4.3 Oberflächenexzitonen	79
4.3.1 Experimentelle Beobachtungen und Nachweis der Oberflächenexzitonen	79
4.3.1.1 Xenon	79
4.3.1.2 Krypton	79
4.3.1.3 Argon	83
4.3.1.4 Beweise für Oberflächenanregungen	86

	<u>Seite</u>
4.4 Diskussion der Oberflächenexzitonen	102
4.4.1 Makroskopisches Modell (Exziton-Polariton)	104
4.4.2 Triplettexzitonen	106
4.4.3 Zweidimensionale Wannierexzitonen	106
4.4.4 Vergleich mit den Volumenexzitonen	108
4.4.4.1 Die $n = 2$ -Oberflächenexzitonen	108
4.4.4.2 Die $n = 1$ -Oberflächenexzitonen	110
4.4.4.3 Die Aufspaltung der Oberflächenexzitonen	115
4.4.5 Interpretation als Frenkelexzitonen	117
5. Zusammenfassung	122
Literaturverzeichnis	125

1. Einleitung

Das Interesse an den festen Edelgasen beruht auf ihren extrem hohen Ionisierungsenergien. Sie betragen im Atom zwischen 12 eV (Xe) und 25 eV (He) und die Bandlücken in den Festkörpern reichen von 9 eV (Xe) bis 22 eV (Ne). Entsprechend hoch sind auch die Anregungsenergien für Valenzelektronen in gebundene Zustände und die Photonenenergien bei der Emission von Licht. Die Edelgase sind deshalb prädestiniert, den Wellenlängenbereich von Lasern in das Vakuum-Ultraviolett (VUV, $2000 \text{ \AA} > \lambda > 10 \text{ \AA}$) auszudehnen.

In den letzten Jahren sind die Eigenschaften der festen Edelgase intensiv erforscht worden. Mit Reflexions-, Absorptions- und Energieverlustmessungen schneller Elektronen konnten die Anregungsenergien für die Valenzelektronen bestimmt werden (S 76). Lumineszenzmessungen zeigten die Rotverschiebung des emittierten gegenüber dem anregenden Licht (BHHNZ 74). Mit der Photoelektronenspektroskopie wurden die Bindungsenergien der Valenzelektronen ermittelt und Bandstrukturrechnungen (s. Abb. 1.1) experimentell überprüft (S 75, SHSSK 75, KMSSHSSK 75).

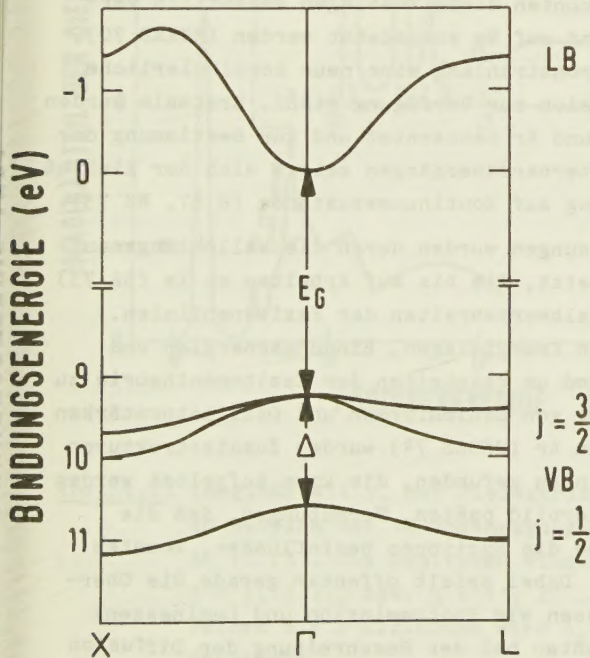


Abb. 1.1: Bandstruktur von festem Xe (R 70). Mit Δ und E_G sind die Spin-Bahn-Aufspaltung der Valenzbänder VB bzw. die Bandlücke bezeichnet. LB ist das unterste Leitungsband von festem Xe.

Die optischen Eigenschaften im Bereich der Valenzanregungen werden in den festen Edelgasen von gebundenen Elektron-Loch Paaren (Exzitonen) beherrscht. Ihre Dynamik, d. h. ihre Ausbreitung im Kristall und der Zerfall, bestimmt die Lumineszenz und Energieübertragungsprozesse im Festkörper (ORJSSKSS 75). Der typische Verlauf der Absorption und Reflexion von festen Edelgasen ist auf Abb. 1.2 dargestellt: Sie sind bis 8 eV (Xe), 10 eV (Kr) und 11.5 eV (Ar) optisch transparent. Oberhalb der Bandlücke E_G findet man breite Strukturen, die Interbandübergängen aus den gefüllten Valenzbändern in die leeren Leitungsbänder zugeordnet werden. Dazwischen liegt der Exzitonenbereich mit scharfen Strukturen und hohen Absorptionsquerschnitten. Die Energielagen der Exzitonen können im Rahmen des Wanniermodells (K 63) mit einer wasserstoffähnlichen Serienformel beschrieben werden. Wegen der Spin-Bahn-Aufspaltung der Valenzbänder werden für Ar, Kr und Xe zwei Serien beobachtet: Je eine mit dem Loch im $j = 3/2$ - und $j = 1/2$ -Valenzband. Sie werden mit ihren Hauptquantenzahlen $n = 1, 2 \dots$ bzw. $n = 1', 2' \dots$ gekennzeichnet (s. Abb. 1.1, 1.2).

Schon 1962 untersuchte Baldini das Absorptionsverhalten von festem Ar, Kr und Xe (B 62). Später konnten diese Messungen wesentlich verbessert (HKSS 69, HKSS 70) und auf Ne ausgedehnt werden (HKSS 70), da inzwischen mit der Synchrotronstrahlung eine neue kontinuierliche Lichtquelle im VUV-Spektralbereich zur Verfügung stand. Erstmals wurden die Exzitonen Serien in Ne, Ar und Kr beobachtet und zur Bestimmung der Bandlücken benutzt. Bei den Interbandübergängen zeigte sich der Einfluß der Elektron-Loch Wechselwirkung auf Kontinuumszustände (H 67, RS 73).

Die Grenzen der bisherigen Messungen wurden durch die Wellenlängenauflösung der Monochromatoren gesetzt, die bis auf Arbeiten an Xe (SA 73) nur wenig besser war als die Halbwertsbreiten der Exzitonenlinien. Deshalb war die Genauigkeit von Energielagen, Bindungsenergien und Bandlücken oft nicht ausreichend um Feinheiten der Exzitonentheorie zu überprüfen. Auch die Bestimmung von Linienformen und Oszillatorstärken war schwierig. Bei Messungen an Ar (HKSS 74) wurden Zusatzstrukturen nahe den bekannten Exzitonenlinien gefunden, die kaum aufgelöst werden konnten und nicht in das Wannierbild paßten. Vermutungen, daß die Oberflächen der festen Edelgase die Exzitonen beeinflussen, konnten bisher nicht bestätigt werden. Dabei spielt offenbar gerade die Oberfläche bei so wichtigen Prozessen wie Photoemission und Lumineszenz die entscheidende Rolle. So mußten bei der Beschreibung der Diffusion

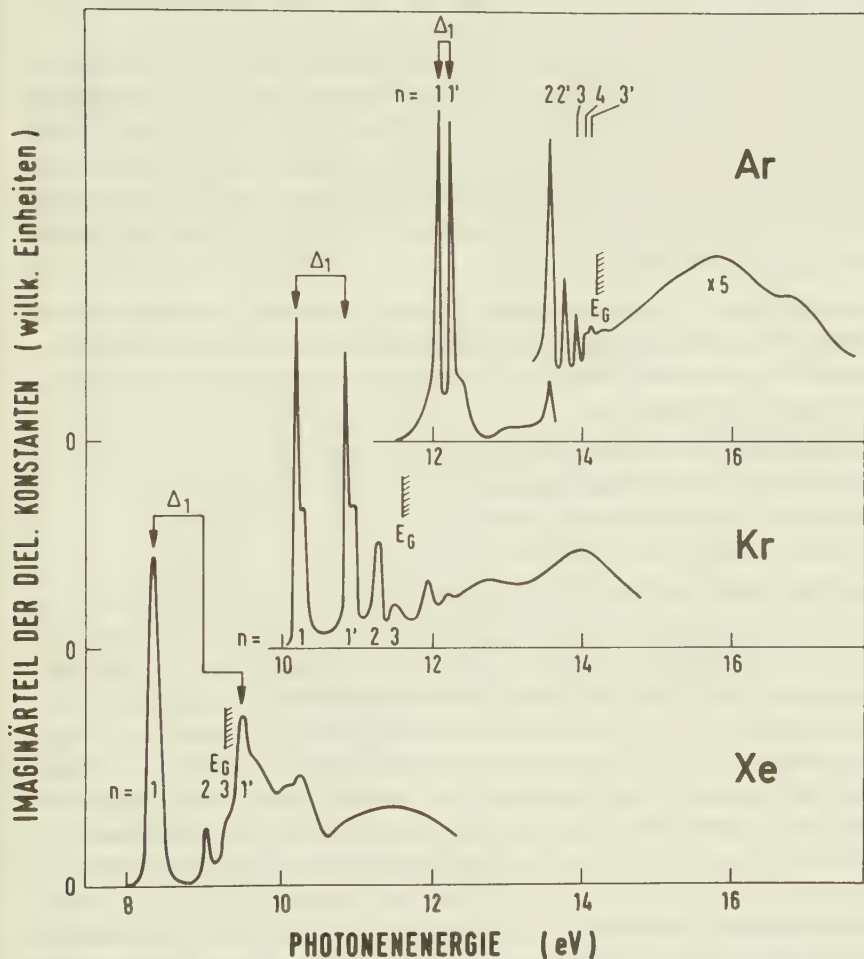


Abb. 1.2: Imaginärteil ϵ_2 der Dielektrizitätskonstanten $\epsilon = \epsilon_1 + i\epsilon_2$ im Bereich der Valenzanregungen von Ar (Sa 74), Kr (S 71) und Xe (S 73). Die Exzitonen sind mit ihren Hauptquantenzahlen $n = 1, 2 \dots$ bzw. $n = 1', 2' \dots$ bezeichnet. Der Abstand der beiden $n = 1$ -Exzitonen wird Δ_1 genannt. E_G zeigt die Lage der Bandlücke.

von Exzitonen sogenannte Exzitonenfallen an der Oberfläche der Edelgase postuliert werden (ORJSSKESS 7²). Oder gibt es in den festen Edelgasen völlig exzitonenfreie Zonen an der Oberfläche wie bei Halbleitern (HT 63, EFF 74, EFF 74)? In diesen Grenzschichten können keine scharfen Exzitonenzustände angeregt werden, weil die Exzitonen aus geometrischen Gründen nicht in diese Zone passen oder dort durch ihre Spiegelladung ionisiert werden. Nun sind für die $n = 1$ -Exzitonen die Bindungsenergien mit etwa 1 - 2 eV viel größer als in Halbleitern und die Radien mit 2 - 3 Å kleiner als der Abstand nächster Nachbarn im Kristall. Gibt es also auch an der Oberfläche Exzitonenanregungen und wenn ja, bei welchen Energien?

Die Lösung solcher Fragestellungen, die den nächsten wichtigen Schritt zum Verständnis der Exzitonen in diesen Modellisolatoren darstellt, erfordert entsprechende Verbesserungen der experimentellen Methoden und das heißt in diesem Fall:

- Höhere Energieauflösung der Monochromatoren,
- Bessere Präparationsbedingungen,
- Eine intensive und stabile Lichtquelle, um auch kleine Effekte untersuchen zu können.

Der neue Speicherring DORIS am Deutschen Elektronen-Synchrotron DESY in Hamburg liefert so hohe Lichtintensitäten im VUV, daß es möglich wurde, erstmals einen hochauflösenden Monochromator für Photonenenergien $h\nu \leq 40$ eV mit einer Synchrotronstrahlungsquelle zu kombinieren. Gegenüber den Monochromatoren der "ersten Generation" mit Auflösungen von 1 Å - 2 Å sollten Verbesserungen um zwei Größenordnungen erreicht werden. Eine Apparatur mit derart großem technischen Aufwand sollte so konzipiert sein, daß sie auch anderen Experimenten, die diese Auflösung brauchen, zur Verfügung steht. In diesem Fall sind das besonders Untersuchungen von Atomen und Molekülen mit VUV-Licht. Als Testsubstanzen für eine solche Anordnung bieten sich die Edelgase im gasförmigen Aggregatzustand an. Mit ihnen können die Auflösung und die Intensitäten am Austrittsspalt des Monochromators gemessen werden. Darüber hinaus können an den Edelgasen auf Grund ihres einfachen Aufbaus - sie liegen in der Gasphase atomar vor und die äußersten Elektronenschalen sind abgeschlossen - grundlegende physikalische Vorgänge in der Atomphysik studiert werden. So finden Störungen der Resonanz-

linien vor der ersten Ionisationsgrenze und die Autoionisationsserien zwischen den beiden ersten Ionisationsgrenzen großes theoretisches Interesse (LF 70, L 71, F 75, G 76).

Mit der guten Auflösung wird es möglich, die Edelgase in extrem hohe Rydbergzustände gezielt anzuregen und das Verhalten dieser "Riesenatome" (Durchmesser bis zu $2000 \text{ \AA}$) bei externen Störungen wie z. B. einem elektrischen Feld zu untersuchen. Solche "Rydbergatome" (P 75) haben in jüngster Zeit im Zusammenhang mit astrophysikalischen Beobachtungen bzw. der Möglichkeit der Isotopentrennung durch Laseranregung große Beachtung gefunden.

2. Experimenteller Aufbau

2.1 Lichtquelle

In den letzten Jahren ist die Zahl der spektroskopischen Untersuchungen an Atomen, Molekülen und Festkörpern im Photonenenergiebereich 6 - 40 eV sprunghaft angestiegen. Diese Entwicklung wurde durch die Nutzung von Elektronen-Beschleunigern als Lichtquellen wesentlich gefördert. Da inzwischen einige Übersichtsartikel und Bücher zur Synchrotronstrahlung, ihren Möglichkeiten und Erfolgen (z. B. ST 68, G 69, C 73, KHK 74, KKS 76) geschrieben wurden, sollen in diesem Kapitel nur kurz die wichtigsten Eigenschaften zusammengefaßt werden.

Elektronen(oder Positronen) werden in den Beschleunigern durch starke Magnetfelder auf geschlossenen Bahnen gehalten und strahlen tangential zur Flugbahn in Vorwärtsrichtung elektromagnetische Wellen ab. (IP 44, S 46, S 49). Da die Teilchen praktische Lichtgeschwindigkeit besitzen, gehorcht die Winkelverteilung der Strahlung nicht dem $\cos^2$ -Gesetz, welches für den Hertz'schen Dipol gilt, sondern sie ist extrem in Vorwärtsrichtung gebündelt. Ihre Spektralverteilung ist in Abb. 2.1 schematisch dargestellt. Das Spektrum erstreckt sich von der Umlauffrequenz im Mikrowellengebiet bis in den Bereich harter Röntgenstrahlung. Die Abschneidefrequenz für hohe Photonenenergien wird - wie in Abb. 2.1 angedeutet - durch die Teilchenenergie bestimmt.

Konventionellen Lichtquellen - wie Gasentladungslampen, deren Kontinua ebenfalls in Abb. 2.1 schematisch dargestellt sind, und Röntgenröhren - ist die Synchrotronstrahlung i. A. durch folgende Eigenschaften überlegen:

1. Sie hat ein strukturloses, kontinuierliches Spektrum.
2. Sie ist sehr intensiv.
3. Sie ist in der Ebene des Beschleunigers vollständig polarisiert.
4. Sie ist berechenbar, d. h. mit den Beschleunigerparametern Elektronenenergie, Teilchenzahl und Magnetradius, kann man für jeden beliebigen Aufpunkt die Zahl der Photonen pro Sekunde und Wellenlängenintervall ausrechnen.
5. Synchrotronstrahlung hat eine Zeitstruktur im unteren Nanosekundenbereich, die z. B. für Lebensdauermessungen (LMT 74) und Laufzeitbestimmungen (BHB 74) verwendet werden kann.

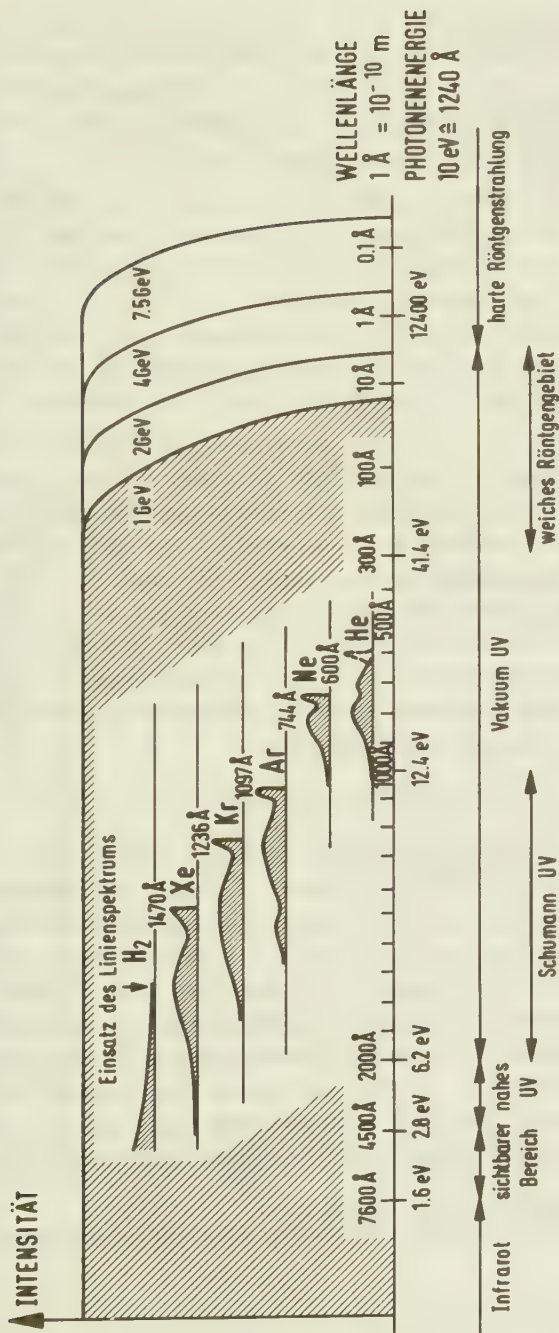


Abb. 2.1: Schematische Darstellung der Synchrotronstrahlung für Elektronenenergien zwischen 1 GeV und 7.5 GeV. Zum Vergleich sind konventionelle kontinuierliche Lichtquellen eingezeichnet.

An ca. 20 Beschleunigern (KES 7%), die zum größten Teil für Hochenergiephysikexperimente gebaut worden sind und Synchrotronstrahlung nur als Nebenprodukt liefern, wird mit diesem Licht experimentiert. Einige nur als Synchrotronstrahlungsquellen konzipierte Speicherringe sind bereits im Betrieb oder befinden sich im Bau.

Der Beschleuniger mit der zur Zeit höchsten nutzbaren Synchrotronstrahlungsintensität ist der Doppelspeicherring DORIS am Deutschen Elektronensynchrotron DESY in Hamburg. Seine für das hier beschriebene Experiment wichtigsten Eigenschaften sind auf Abb. 2.2 dargestellt. Bis auf die Kurve für 5 GeV Teilchenenergie sind die angegebenen Betriebsbedingungen wie Teilchenenergie, Ströme und Betriebsdauern normale Werte wie sie im Sommer 1975 bei DORIS vorlagen.

Das obere Drittel des Bildes zeigt die Berechnung der Photonenzahl pro Wellenlängenintervall und Sekunde, die in einem 4×5 cm großen Fenster, das 35 m vom Tangentialpunkt entfernt senkrecht in der Beschleunigerebene steht, zu erwarten sind ($G\ddot{u}t5$). Die Größe des Fensters entspricht der Akzeptanz des Vorspiegels (s. Kapitel 2.3). Bei typischen Elektronenströmen von 200 mA treffen also auf den ersten Vorspiegel (s. Kapitel 2.3 und Abb. 2.3) 1.5×10^{13} Photonen /s $\cdot$ Å mit der Wellenlänge 600 Å. Im Normal-Inzidenz-Bereich (6 - 40 eV), der weit von der kurzwelligen Abschneidefrequenz entfernt ist, gilt für die Synchrotronstrahlungsintensität

$$I \text{ (Photonen/sec)} \sim J \text{ (mA)} ;$$

wobei J der Teilchenstrom ist. Das Synchrotron bei DESY liefert 10 mA, der Speicherring DORIS 200 mA. Berücksichtigt man, daß beim Synchrotron der Strom nur während der Beschleunigungsdauer gemessen wird, erhält man ungefähr einen Faktor $20 \times 3 = 60$ mehr Intensität bei DORIS. Das mittlere Bild von Abb. 2.2 zeigt den Grad linearer Polarisation der Strahlung $P = \frac{J_{\parallel} - J_{\perp}}{J_{\parallel} + J_{\perp}}$ in Abhängigkeit vom Neigungswinkel ψ der Verbindungslinie Tangentialpunkt - Beobachtungspunkt gegen die Beschleunigerebene. $J_{\parallel}$ und $J_{\perp}$ bezeichnen die Intensitäten der parallel und senkrecht zur Speicherringebene polarisierten Komponenten. Man sieht, daß die Strahlung in der Ebene vollständig polarisiert ist.

Im untersten Teil von Abb. 2.2 sind typische Betriebsbedingungen für

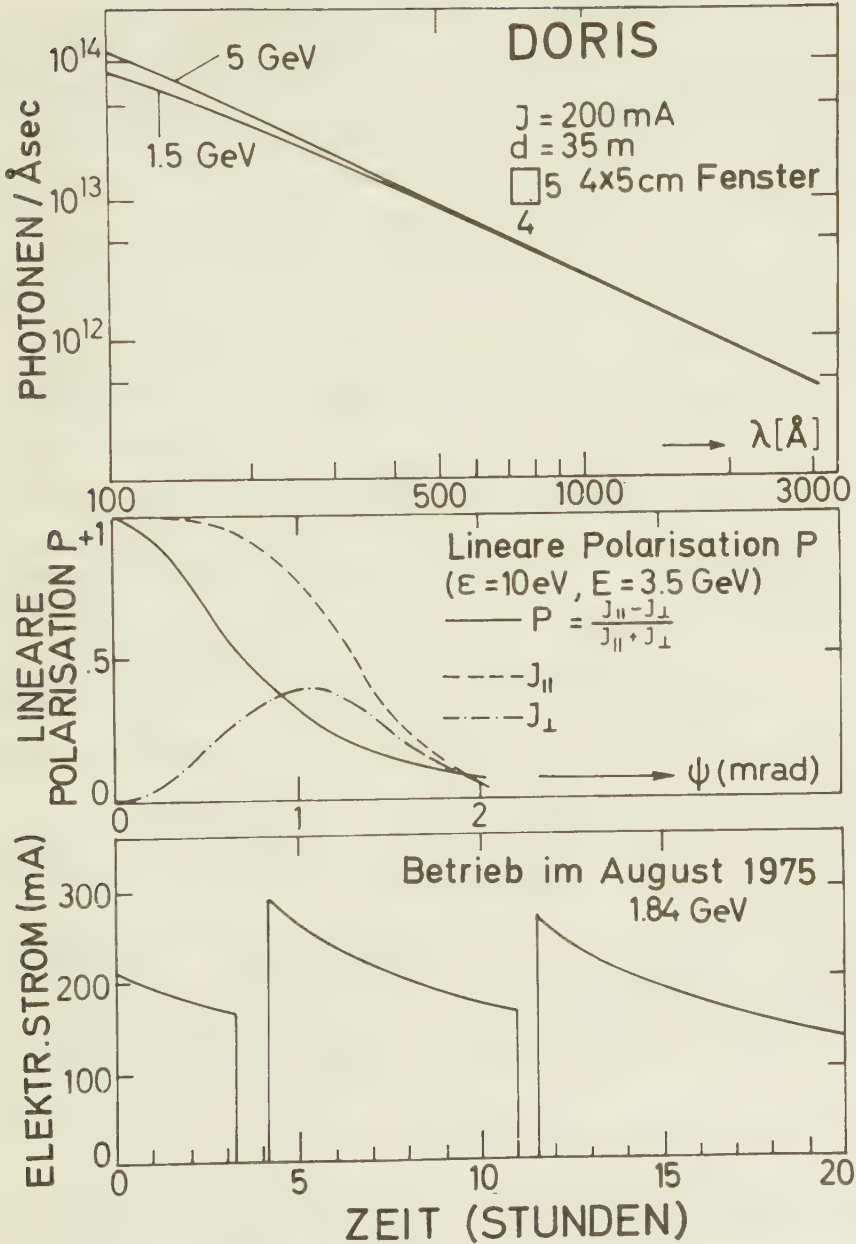


Abb. 2.2: Intensität und Polarisation der Synchrotronstrahlung von DORIS. Im unteren Drittel des Bildes wird der typische Verlauf des Elektronenstroms im Speicherring gezeigt.

eine Meßphase am Speicherring DORIS. Es muß allerdings einschränkend gesagt werden, daß zwischen Mai 1975 und April 1976 nur zwei längere Meßperioden von jeweils ca. 3 Wochen für Experimente mit Synchrotronstrahlung zur Verfügung standen.

2.2 Konzeption der Apparatur

Bis jetzt wurden im Bereich 6 - 40 eV (Normal-Inzidenz-Bereich) Experimente mit Synchrotronstrahlung in der Regel mit einer Wellenlängenauflösung von 1 - 2 Å durchgeführt. Das entspricht einer Energieauflösung von 25 meV bei 1000 Å (12.4 eV) bzw. 274 meV bei 300 Å (41 eV). Die physikalisch relevanten Energiedifferenzen für die Spektroskopie im VUV sind in Tabelle 2.1 aufgeführt.

Tabelle 2.1:

Breite oder Abstand der Strukturen	Atome	Moleküle	Festkörper
Interbandübergänge Kontinua	einige eV		
Resonanzlinien, Autoionisationslinien, Exzitonen	<1meV		20 - 100 meV
Vibrationsenergien Phononen		10 - 100 meV	5 - 40 meV
Rotationsenergien		1meV	

Auch die Untersuchung von Linienformen oder kleinen Energieänderungen in der Festkörperphysik erfordern eine Auflösung unter 10 meV, wie in Kapitel 4 dieser Arbeit ersichtlich wird.

Die Schlußfolgerung aus diesen Betrachtungen ist, daß die bisherige Auflösung von 1 - 2 Å zur Untersuchung vieler physikalisch interessanter Vorgänge nicht ausreicht. Allerdings ist verständlich, daß der VUV-Spektralbereich zunächst einmal mit möglichst lichtstarken Monochromatoren erschlossen wurde. Denn höhere Wellenlängenauflösung kostet viel Intensität:

- Hochauflösende Monochromatoren und Spektrographen arbeiten mit extrem engen Spalten.
- Ein Eintrittsspalt erfordert an einer Synchrotronstrahlungsquelle einen fokussierenden Vorspiegel. An diesem treten Reflexionsver-

verluste auf und der Fokus ist i. A. größer als der Spalt, so daß nur ein Teil der Strahlung in den Monochromator gelangt. Bei einfacheren Monochromatoren (SS 67) (KS 71) kann man dagegen ohne Eintrittsspalt arbeiten, da die Synchrotronstrahlung eine geringe Divergenz besitzt.

Auf der anderen Seite gibt es mehrere extrem hochauflösende Spektrographen mit photographischer Registrierung und konventionellen Lichtquellen (DP 62, D 74). Mit solchen Geräten können gut die Energielagen bestimmter Absorptionstanden in Atomen und Molekülen untersucht werden; sie haben jedoch einige entscheidende Nachteile:

- a) Sie benutzen Edelgaskontinua als Lichtquelle, das bedeutet, daß nur enge Spektralbereiche zugänglich sind (s. Abb. 2.1). Die Auswertung ist schwierig, weil Linien im Spektrum der Lampe von dem Meßspektrum abgezogen werden müssen.
- b) Wegen der geringen Intensitäten muß mit Photoplatten gearbeitet werden, welche alle Wellenlängen gleichzeitig registrieren. Durch die Schwankungen der Schwärzungskurven der Platten können der relative Intensitätsverlauf, die absoluten Wirkungsquerschnitte und Linienprofile nur schlecht gemessen werden, d. h. die Information aus einem Spektrum wird auf die Kenntnis der Energielagen und eine Klassifizierung in starke und weniger starke Strukturen reduziert.
- c) Trotz Photoplatten sind die Meßzeiten sehr lang (bis 20 Stunden).
- d) Die Photoplatten zeigen nur einen kleinen Ausschnitt des Spektrums. Die zur Interpretation wichtigen Übersichtsspektren über viele eV können mit diesen Geräten nicht aufgenommen werden.
- e) Der größte Nachteil ist das Fehlen eines Austrittsspalt. Die Proben werden mit weißem Licht bestrahlt und das transmittierte Licht wird dann zerlegt. Eine monochromatische Anregung der Probe ist nicht möglich, dadurch werden sämtliche Sekundärexperimente wie Photoemission, Lumineszenz, Photofragmentation etc. unmöglich.

Als der Speicherring DORIS geplant wurde und feststand, daß die Synchrotronstrahlungsintensitäten rund ein Faktor 100 stärker sein würden als am Synchrotron, ergab sich die Möglichkeit die extrem starke Lichtquelle für einen hochauflösenden Monochromator zu nutzen.

Aus den oben genannten Gründen wurde ein Monochromator mit Austrittsspalt und photoelektrischer Registrierung einem Spektrographen vorgezogen. Dem breiten Anwendungsbereich stehen zwei Nachteile gegenüber: Da das Gitter des Monochromators mechanisch bewegt werden muß, sind Absolutangabe und Reproduzierbarkeit der Wellenlänge beschränkt. Aus Kosten- und Intensitätsgründen kann die Auflösung nicht beliebig groß werden.

Das Gerät wurde im Frühjahr 1975 in Betrieb genommen. Der Aufbau ist schematisch in Abb. 2.3 und als Foto in Abb. 2.4 zu sehen. Die gesamte experimentelle Apparatur besteht aus 4 Komponenten:

- 1) Strahlrohr und Spiegelkammer PMC
- 2) Toroidspiegel und Vakuumgehäuse TMC
- 3) Der Monochromator McPherson 225.3 D
- 4) Die Probenkammer EC

Diese 4 Punkte werden in den nächsten Abschnitten einzeln diskutiert. Eine Zusammenfassung der technischen Daten der einzelnen Komponenten gibt Tabelle 2.2.

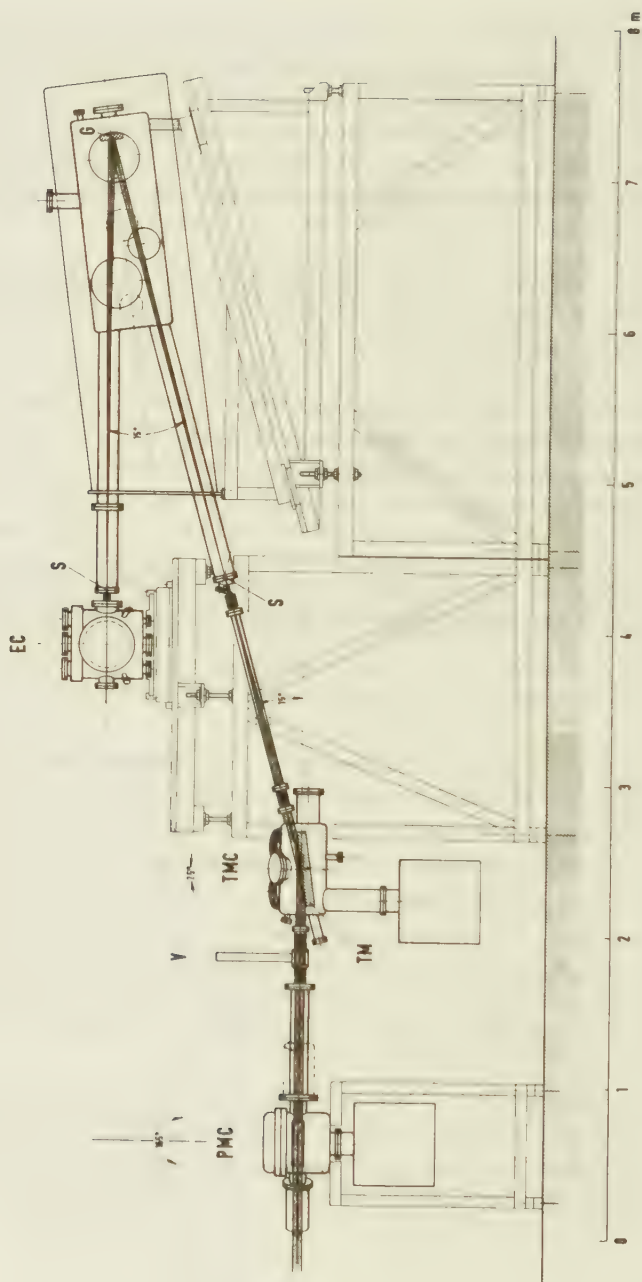


Abb. 2.3: Schematische Darstellung der Apparatur und des Strahlengangs.

PMC, TMC: Spiegelkammern für den Plan- und Toroidspiegel (TM), S: Ein- und Austrittsspalt des Monochromators, V: Pneumatisches Durchgangsventil. Vor der Ablenkung durch TM beträgt der Abstand Fußboden - Mitte des Strahls 1.60 m.

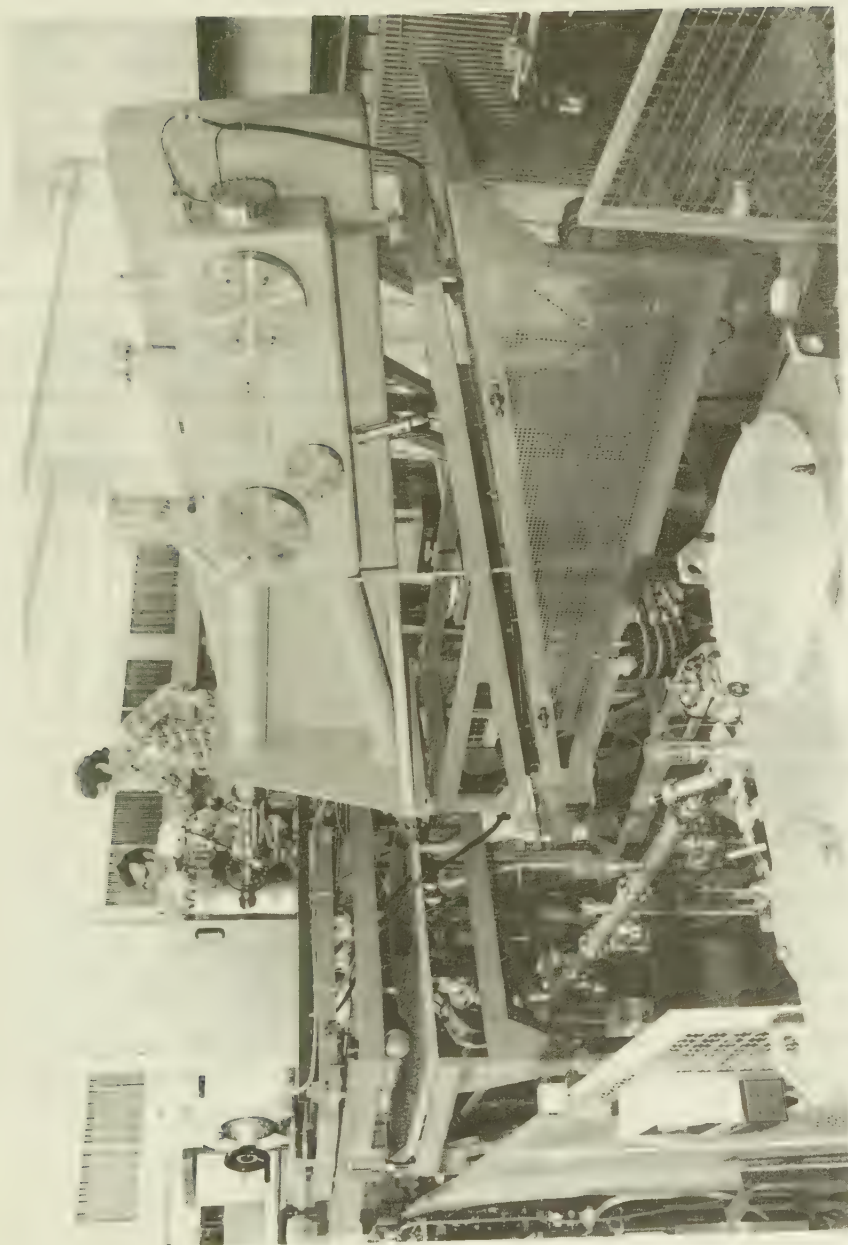


Abb. 2.4: Monochromator und Probenkammer mit Pumpgruppe (unter dem Blechkasten).

Tabelle 2.2: Technische Daten der Komponenten.

	1 STRAHLROHR PMC	2 TMC	3 MONOCHROMATOR McPherson 225.3	4 EC
Druck (Torr)	1×10^{-9}	1×10^{-9}	2×10^{-9}	$1 \times 10^{-1} - 3 \times 10^{-1}$
max. Aufheiz- Temp. ($^{\circ}\text{C}$)	350	350	120	350
Vorpumpen	Turbomolekular	Turbomolekular	Turbomolekular	Turbomolekular
Betrieb	Ionengetter- pumpen 400l/s	Ionengetter- pumpe 400l/s	Ionengetter- pumpe 400l/s	Ionengetter- pumpe 400l/s Titansublima- tionspumpe m Kühlschild: 8000l/s
Spiegel/Gitter	Planspiegel	Toroidspiegel	sphärisches Konkavgitter	
Material	Zerodur	Pyrex	① Al/MgF_2 ② PtAl/MgF_2 ③ Al/MgF_2	
Fläche (mmxmm)	330x65	400x50	50x32 50x32 150 x65	
Strichzahl (Linien/mm)			1200 1200 1200	
Blazewellen- länge ($\text{\AA}$)			(1350) ⁺ 600 1360	
Radien (mm)		$r_1 = 28980 \pm 150$ $r_2 = 494 \pm 4$	$r = 3000$	
Polarisation	p	s	s	
Funktion	Strahlteilung	Fokussierung	Dispersion	
Hersteller	Halle, Berlin	Frank Cooke Inc., USA	Bausch + Lomb, USA	
Spalte (μm)			10 50 100	
Auflösung ($\text{\AA}$) (1. Ordnung) Wellenlängenbe- reich			<0.030.150.3 ① 500 - 3000 ② 300 - 3000* ③ 500 - 3000*	

* : Gitter ② und ③ sind noch nicht in diesem Gerät erprobt.

* : Die gemessene Blazewellenlänge betrug ca. 1300 $\text{\AA}$.

2.3 Anschluß an den Beschleuniger

Der erste Bereich - Strahlrohr und Strahlteilungsspiegel - ist für alle Experimente mit Synchrotronstrahlung am Speicherring aufgebaut worden (KKW 76). Ein ca. 30 m langes Strahlrohr verbindet das Synchrotronstrahlungslabor mit dem Tangentialpunkt der Elektronenbahn in einem Magneten des Speicherrings. Im VUV muß fensterlos gearbeitet werden, da bei diesen Photonenenergien alle Stoffe absorbieren. Um das Vakuum des Beschleunigers nicht zu verschlechtern, und um die Reflektivitäten von optischen Elementen wie Spiegel und Gitter, welche von der Güte des Vakuums und der Bestrahlungsintensität abhängen, groß zu halten, ist das Strahlrohr auf ca. 1×10^{-9} Torr evakuiert. Besonders gefährlich sind Kohlenwasserstoffe die zu Kohlenstofffilmen auf den beleuchteten optischen Elementen führen. Sämtliche Experimente, die an dieses Strahlrohr angeschlossen werden, müssen deshalb Ultrahochvakuum ohne Kohlenwasserstoffe garantieren (KK 74).

Im Strahlrohr befindet sich zwischen Labor und Beschleuniger ein Strahlverschluß aus Blei, der zum Experimentierbetrieb aus dem Strahlengang gefahren wird. Ganzmetallventile dienen zur Trennung der Vakua zwischen Synchrotronstrahlungslabor und Speicherring. Der Strahl hat beim Eintritt ins Labor einen Querschnitt von 120mm x 60mm Breite x Höhe. Da mehrere Experimente gleichzeitig arbeiten, wird dieser Strahl mit zwei Spiegeln in 3 Einzelstrahlen mit je 40mm x 60mm aufgeteilt. Einer dieser Spiegel befindet sich in der Spiegelkammer PMC. Auf diesen Planspiegel trifft das Synchrotronlicht unter einem Winkel von 82.5° gegen die Normale, d. h. der Spiegel lenkt den Strahl in der Beschleunigerebene 15° ab. Die großen Einfallswinkel sind nötig, um auch noch im VUV ausreichende Reflektivitäten zu bekommen. Bei diesen Winkeln mißt man Werte von 70 - 80% bei Photonenenergien zwischen 10 und 20eV (KS 74). Der Einfallswinkel von 82.5° ist aber immer noch zu klein um auch die hochenergetische Strahlung ($h\nu > 500$ eV) gut zu reflektieren. Diese Filterwirkung verhindert eine schnelle Belegung des Gitters im Monochromator mit Restgasmolekülen (GBW 75).

2.4 Toroidspiegel und Spiegelhalterung

Zwischen dem Planspiegel und dem Toroidspiegel TM befindet sich ein Ganzmetалldurchgangsventil V. Rechts von V in Abb. 2.3 beginnt der eigentliche experimentelle Aufbau für den hochauflösenden Monochromator. Die erste optische Komponente ist der Toroidspiegel TM, der die 34,8m entfernte Lichtquelle auf den 2m entfernten Eintrittsspalt S des Monochromators abbildet. Um hohe Reflektivitäten zu erzielen, trifft die Synchrotronstrahlung den Spiegel unter $82,4^\circ$ gegen die Spiegelnormale, d. h. der Strahl wird um 19° aus der Beschleunigerebene herausgelenkt. Der Toroidspiegel reflektiert mit einer Oberfläche von 400mm x 50mm den gesamten Strahlquerschnitt von 60mm x 40mm Höhe x Breite. Die eingeschliffenen Radien ergeben sich aus Gegenstandsweite 34,8m, Bildweite 2m und Ablenkwinkel 15° (S 67):

längs der Strahlrichtung $r_1 = 28,980\text{m}$
quer zur Strahlrichtung $r_2 = 0,494\text{m}$.

Der einzige freie Parameter bei der Wahl der Spiegelradien war der Abstand Spiegel TM - Eintrittsspalt S. Mit ihm wird die Bildgröße und Divergenz des Strahlenganges festgelegt. Verkleinerung des Abstandes bedeutet einen kleineren Fokus, aber eine größere Divergenz. Der Kompromiß für den Abstand Spiegel - Spalt von 2000mm beinhaltet, daß bei der Quellgröße 8mm x 1mm Breite x Höhe bei idealem Strahlengang ein Fokus von $450\mu\text{m}$ x $60\mu\text{m}$ Breite x Höhe auf dem Eintrittsspalt von minimal 10mm x $10\mu\text{m}$ liegt. D. h. der Fokus ist im Idealfall in vertikaler Richtung 6mal größer als der engste Spalt. Wichtiger als ein möglichst kleiner Fokus erschien die Divergenz, die die Größe der beleuchteten Fläche auf dem Gitter bestimmt. Bei 2000mm Abstand Toroid - Spalt wird am Ort des Gitters eine Fläche von 60mm x 82,5mm Breite x Höhe ausgeleuchtet. Damit beträgt zwar die geritzte Fläche des in Tabelle 2.2 angegebenen Gitters nur 30% der ausgeleuchteten Fläche, d. h. von der möglichen Lichtintensität kommen nur 30% zum Austrittsspalt, jedoch stehen schon jetzt für den Monochromator Gitter zur Verfügung (s. Tab. 2.2), deren geritzte Fläche so groß ist wie die ausgeleuchtete Fläche. Mit größeren Gittern kann eine bessere Auflösung erzielt werden. Deshalb wurde von vornherein der Strahlengang für möglichst große Gitter angelegt.

Die Größe des Fokus am Eintrittsspalt des Monochromators bestimmt die Intensität die zum Gitter gelangt. Deshalb ist eine gute Justierung des Toroidspiegels äußerst wichtig. Technisch stellt die Spiegelhalterung ein schwieriges Problem dar, da die Fokussierung und Lage des Bildes sehr empfindlich auf die Lage der Spiegelachsen reagieren. Erschwerend kommt hinzu, daß die Spiegelhalterung UHV-tauglich sein muß - sowohl was die Ausheizbarkeit bis 350°C als auch die Verwendung von abgasarmen Materialien und den Verzicht auf Schmiermittel anbelangt.

Abb 2.5 zeigt die technische Verwirklichung der Spiegelhalterung. Die grundlegende Idee dabei ist, sämtliche Justierfreiheitsgrade zu entkoppeln, d. h. jede Achse justieren zu können ohne dabei - wie etwa bei einer 3-Punkt-Lagerung - die Justierung der anderen Achsen zu zerstören. Der Spiegel wird folgendermaßen mit einem Justierlaser oder der sichtbaren Komponente der Synchrotronstrahlung justiert:

- a) Höhe: Die drei Schrauben M 10 sitzen in der Spiegelkammer in Näpfchen. Mit ihnen wird der Spiegel mit Halterung so in der Höhe verstellt, bis der Mittelpunkt M auf der Spiegeloberfläche mit der Strahlhöhe übereinstimmt.
- b) Längsachse: Der Spiegel kann in horizontaler Richtung mit dem Schlitten S 1 in Richtung des Monochromators gefahren werden.
- c) Querachse: Quer zur Strahlrichtung fährt ein zweiter Schlitten S 2 der auf S 1 gelagert ist.

Nun liegt M genau in der Strahlmitte und in der richtigen Entfernung zum Eintrittsspalt. Es müssen noch die 3 Achsen A 1, A 2 und A 3, die sich alle in M schneiden, justiert werden.

- d) Achse A 1: Der Kugelträger KT ist innen zylindrisch aufgedreht. Der Mittelpunkt des Zylinders wird auf S 2 mit 3 kurzen Stangen, die an die Zylinderwände drücken, fixiert. Mittels eines Bolzens auf S 2 und zwei Feingewindeschrauben F 1 an KT, kann der Spiegel um A 1 gedreht werden. KT beherbergt 3 Kugellagerkugeln, auf denen ein großer Kugelabschnitt K liegt. Auf K ist der Spiegelträger ST montiert. Der Radius von K ist so gewählt (90mm), daß der Mittelpunkt von K mit M zusammenfällt. Dadurch kann man den Spiegel in

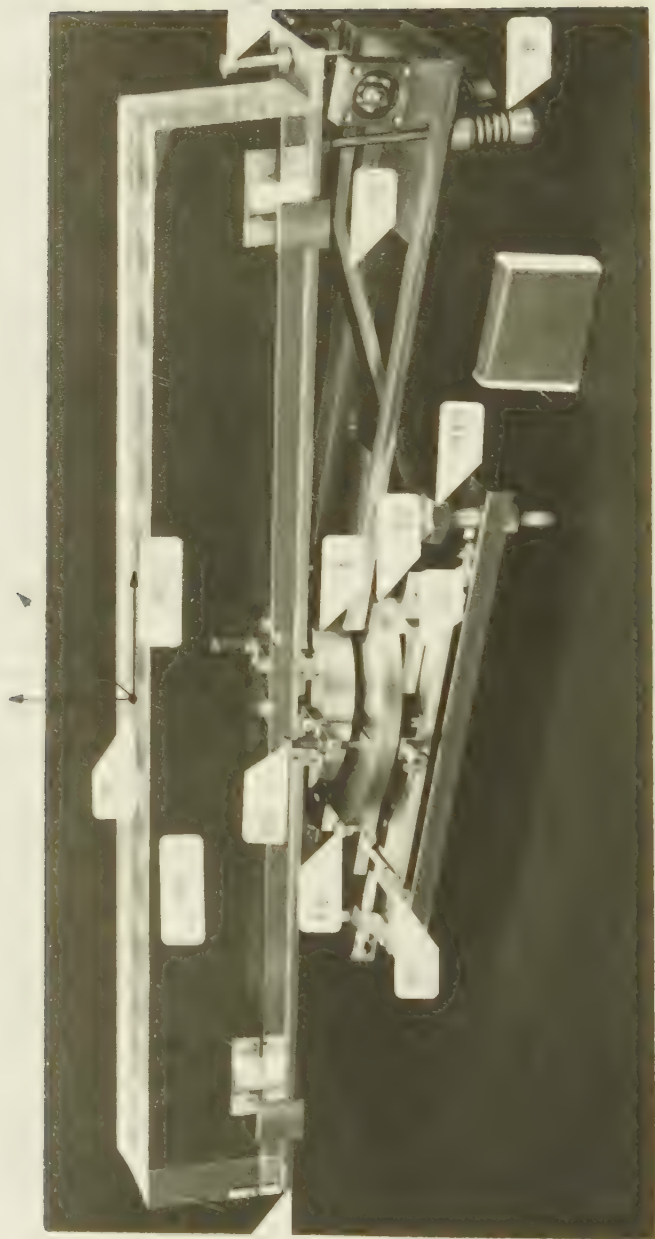


Abb. 2.5: Spiegelhalterung für den Toroidspiegel

TM: Spiegel, A1, A2, A3: Drehachsen, M: Mittelpunkt der Spiegeloberfläche, ST: Spiegelträger, K: Kugelabschnitt, KT: Kugelträger, H: Hebel, S1, S2: Schlitten, F: Federn, F1, F2, F3: Feingewindeschrauben, M10: Schrauben

dieser Kugellagerung beliebig kippen, ohne dabei die Lage von M im Raum zu ändern.

- e) Achse A 2: Die Justierung dieser Achse hat starken Einfluß auf die Güte des Brennpunktes. Zwei spitze Feingewindeschrauben F 2, die an K befestigt sind, drücken in eine Nut auf KT. Durch Lösen einer Schraube und Anziehen der anderen wird um A 2 gedreht.
- f) Achse A 3: Die Achse A 3 steht senkrecht auf A 2. Sie ist der empfindlichste und wichtigste Teil der Justierung wie folgende Abschätzung zeigt: Der 2m entfernte Eintrittsspalt hat eine Höhe von $10\mu\text{m}$ (bei kleinsten Spalten). Diese $10\mu\text{m}$ müssen mit dem Fokus durchfahren werden um die Neigung des Toroids auf maximale Intensität einzustellen. Das bedeutet für A 3 eine Winkelauflösung 5×10^{-6} rad. Dies wird folgendermaßen erreicht: Die Feinverstellung des Neigungswinkels erfolgt über einen Hebel H, dessen Drehachse kugelgelagert ist. Sein Untersetzungsverhältnis ist 1 : 22. An einem Ende von H drückt die Feingewindeschraube F 3 unterstützt von Federn F auf eine Nut in H. Am anderen Hebelende zieht eine nicht abgebildete UHV-Lineardurchführung mit einem Hub von 0.5mm pro Umdrehung. Dadurch erhält man die geforderte Winkelauflösung von 5×10^{-6} rad für 1/20 Umdrehung der Durchführung. Die Praxis zeigt zwar, daß der Fokus ca. $100\mu\text{m}$ Höhe hat, aber um das Intensitätsprofil des Fokus zu durchfahren, wird tatsächlich diese Auflösung benötigt. Der Hauptvorteil dieser Konstruktion liegt darin, daß der Neigungswinkel unter Vakuum verstellt werden kann. Da der kleinste Spalt nur $10\mu\text{m}$ hoch aber 10mm breit ist, sind die anderen Justierfreiheiten im Vergleich zum Neigungswinkel sehr viel unempfindlicher. Neben Korrekturen nach dem Ausheizen der Kammer, hat es sich gezeigt, daß der Neigungswinkel unbedingt während des normalen Meßbetriebs verstellbar sein muß, da sich die Strahllage im Speicherring ändert. Zu Beginn eines Experimentes wird über den Detektor in der Probenkammer bei einer beliebigen Wellenlänge die Spiegelneigung auf maximale Intensität gedreht. Stellt man mit einem Referenzmultiplier eine Abnahme der Intensität während einer Messung fest, kann man die Toroidneigung in wenigen Sekunden korrigieren und damit die Änderung der Elektronenstrahllage kompensieren.

Toroid und Spiegelhalter sind in einer UHV-Kammer untergebracht, die mit großen Flanschen versehen ist, damit während des Justier- vorgangs alle Schrauben leicht erreichbar sind.

2.5 Monochromator

Das Kernstück der Anlage ist ein hochauflösender 3m-Monochromator McPherson 225.3. Der Abstand von Eintritts- und Austrittsspalt zum Gitter beträgt jeweils 3m. Da im VUV-Bereich Spiegelungen mit starken Reflexionsverlusten verknüpft sind, muß auf Spiegel - bis auf das Gitter - verzichtet werden, d. h. die Fokallänge von 3m bedingt eine entsprechend große Baulänge (s. Abb. 2.2). Der Winkel zwischen dem auf das Gitter einfallende und ausfallende Licht ist 15° , es handelt sich also um einen Monochromator des Typus "Normalinzidenz". Die Wellenlängen werden durch Drehung des Gitters bei gleichzeitiger Translation in Richtung der Winkelhalbierenden zwischen Eintritts- und Austrittsarm durchfahren (USP). Die Translation ist nötig, um die Defokussierung des Bildes vom Eintrittsspalt am Austrittsspalt, hervorgerufen durch die Drehung des Gitters, auszugleichen.

Im Vergleich zu dem Standardmodell mußte der Monochromator in mehreren Punkten stark modifiziert werden, um den speziellen Erfordernissen beim Anschluß an den Speicherring DORIS zu genügen. Die wichtigsten Punkte sind:

- a) UHV: Der Monochromator besteht vollständig aus UHV-tauglichen Metallen; er ist kupfergedichtet und auch Präzisionsteile wie Durchführungen und Spaltköpfe sind aus UHV-Komponenten aufgebaut. Mit zwei Durchgangsventilen nahe den Spaltköpfen kann das Vakuum des Monochromators von dem der Toroidspiegelkammer TMC bzw. Experimentierkammer EC getrennt werden. Ausschließlich das Replicagitter ist nicht ausheizbar. Nach Vorpumpen mit einer Turbomolekularpumpe werden im Monochromator Betriebsdrücke von ca. 2×10^{-9} Torr mit einer Ionengetterpumpe erreicht. Diese Maßnahmen dienen dazu, den Vakuumbedingungen im Strahlrohr zu genügen, aber wichtig für das Experiment ist der Schutz der empfindlichen Replicagitter, deren Lebensdauer d. h. Kontaminationsgeschwindigkeit nach Erfahrungen von der Photonenzahl, Beleuchtungsdauer und eben der Güte des

Vakuums in der Umgebung des Gitters abhängen.

- b) Vertikale Dispersionsebene: Ein- und Austrittsspalt liegen auf einer Ebene senkrecht zu der des Beschleunigers. Diese Montierung hat zwei Gründe:

Erstens soll für entsprechende Experimente der hohe Polarisationsgrad der Synchrotronstrahlung (s. Abb. 2.2) - der E-Vektor schwingt in der Beschleunigerebene - erhalten bleiben. Das ist nur möglich bei Reflexionen mit s-Polarisation, d. h. für Reflexionen, bei denen die Ebene aus einfallendem und reflektiertem Strahl senkrecht zur Beschleunigerebene steht. Aus Raumgründen muß die Reflexion am Planspiegel eine p-Reflexion sein. Dagegen erhöht der Toroidspiegel mit einer s-Reflexion den Polarisationsgrad. Bei vertikaler Dispersionsebene erfolgt am Gitter ebenfalls eine s-polarisierende Reflexion, so daß hinter dem Austrittsspalt wieder ein hoher Polarisationsgrad zu erwarten ist. Der hinter dem Austrittsspalt erzielte Polarisationsgrad wurde bisher noch nicht gemessen.

Zweitens bedeutet die vertikale Dispersionsebene einen beträchtlichen Intensitätsgewinn aus rein geometrischen Gründen: Die Lichtquelle im Speicherring hat eine Ausdehnung von ca. 8 mm (horizontal) zu 1mm (vertikal). Ebenso wird nach den Abbildungen das Verhältnis Breite zu Höhe etwa 8 : 1 sein. Deshalb ist es günstiger den Eintrittsspalt mit den Dimensionen von $10\mu\text{m} \times 10\text{mm}$ längs des "Lichtstriches" zu legen.

Die Verstellung der Spalte des Monochromators ist unter Vakuum möglich. Je drei Ein- und Austrittsspalte sind auf Schlitten mit Schwalbenschwanzführung befestigt. Diese können von außen über Lineardurchführungen mit Mikrometerschrauben verfahren werden. Es stehen folgende Spaltgrößen zur Verfügung: $100\mu\text{m}$, $50\mu\text{m}$, $10\mu\text{m}$, denen Wellenlängenauflösungen von $0.3\text{\AA}$, $0.15\text{\AA}$ und $0.03\text{\AA}$ entsprechen, wenn das in Tabelle 2.2 beschriebene Gitter (1) mit einer Dispersion von $2.8\text{\AA}/\text{mm}$ benutzt wird. Die Messung der tatsächlichen Auflösung wird in Kapitel 2.8 beschrieben.

Der Gitterantrieb erfolgt über eine Drehdurchführung durch einen Schrittmotor, an den mit Magnetkupplungen wahlweise zwei Getriebe angekoppelt werden können. Die Auflösung des Schrittmotors beträgt

1000 Schritte pro Å. Die Geschwindigkeiten der Gitterdrehung werden fest vorgewählt. Für ein 1200 Linien/mm-Gitter stehen 14 Geschwindigkeiten zwischen 0.5Å/Minute und 2500Å/Minute zur Verfügung. An die Spindel, die das Gitter bewegt, ist über eine Drehdurchführung ein optischer Drehgeber angeschlossen, der die Wellenlänge digital anzeigt. Die Steuerelektronik (McPherson 785) wird seit Frühjahr 1976 von einem PDP 11/45 Rechner gesteuert und ausgelesen. Die Wellenlängeneichung der Elektronik erfolgt über das direkt reflektierte Bild des Eintrittsspalts. Dieser 0. Ordnung wird die Wellenlänge 0Å zugeordnet. Damit ist der Monochromator auf $\pm 0.1\text{Å}$ Absolutgenauigkeit zwischen 0Å und 3000Å geeicht. Die Reproduzierbarkeit einer Wellenlänge bei mehrfachem Durchfahren einer Struktur beträgt ca. 0.2Å.

2.6 Probenkammer

Hinter dem Austrittsspalt des Monochromators ist über einen Federbalg die Probenkammer EC angeflanscht (s. Abb. 2.3). Sie wurde so konzipiert, daß mehrere sehr unterschiedliche Experimente in ihr stattfinden können. Zwei in dieser Arbeit angeführte Beispiele sind:

- a) Reflexions- und Absorptionsmessungen an Festkörpern und kondensierten Gasen bei Restgasdrücken von 10^{-11} - 10^{-9} Torr.
- b) Absorptionsmessungen an Gasen bei Drücken zwischen 10^{-4} - 10^{-1} Torr.

Die Dimensionen der Kammer - 450mm Kammerdurchmesser, 450mm Höhe - bieten ausreichend Platz für Detektoren, Kryostaten etc. Bei der Flanschordnung wurde berücksichtigt, daß Komponenten wie Photoelektronenenergieanalysator, Kryostaten und Manipulator, die in einem ähnlichen UHV-System am Synchrotron bei DESY verwendet werden (SHKSS 74, S 74), benutzt werden können.

Als Vorpumpe für die Kammer dient ein Turbomolekularpumpstand mit einer Saugleistung von 200l/s. Die UHV-Pumpgruppe ist seitlich an die Probenkammer angeflanscht (sie ragt in Abb. 2.3 aus der Bildebene) und besteht aus einer Ionengetterpumpe (400l/s) und einer Titansublimationspumpe mit einem Kühlschild für flüssigen Stickstoff (8000l/s). Nach dem Ausheizen der Kammer wird ein Basisdruck von 3×10^{-11} Torr erreicht.

Eine Druckstufe zwischen Experimentierkammer und Monochromator verhindert, daß bei Messungen mit hohen Gasdrücken bis zu 0.1 Torr das Vakuum des Monochromators gefährdet wird: Zunächst bildet der Austrittsspalt eine Druckstufe zu einem Kreuzstück, das mit einer Turbomolekularpumpe (200l/s Saugleistung) permanent abgepumpt wird. Zwischen Kreuzstück und Probenkammer folgt die zweite Stufe, ein 60mm langes Röhrchen mit einem Innendurchmesser von 4mm. Mit dieser Anordnung ist es möglich, Druckdifferenzen von 5×10^{-9} Torr im Monochromator und 1×10^{-1} Torr in der Probenkammer stabil zu halten. Für solche Gasmessungen ist ein Plattenventil zwischen Pumpgruppe und der Probenkammer vorgesehen, das eine Belüftung der Pumpgruppe verhindert.

2.7 Aufbau und Justierung

Die drei wichtigen Komponenten Toroidspiegelkammer, Monochromator und Probenkammer ruhen auf getrennten, sehr stabilen Gestellen aus Stahlprofilen, wie das in Abb. 2.3 für die Probenkammer und den Monochromator angedeutet ist. Weiche Federbälge zwischen den einzelnen Geräten sorgen dafür, daß die drei Komponenten mechanisch entkoppelt sind. Dadurch können einerseits Schwingungen, die bei einer so präzisen Optik mit extrem großen Weglängen für das Licht (Entfernung Toroidspiegel - Gitter 5m) sehr gefährlich sind, lokal gedämpft werden, andererseits können bei der Justierung die einzelnen Komponenten unter Vakuum gegeneinander verschoben werden.

Die optische Justierung des Gesamtsystems wird folgendermaßen durchgeführt: Zuerst wird wie in Kapitel 2.4 beschrieben der Toroidspiegel mit einem Laser oder der sichtbaren Komponente der Synchrotronstrahlung so justiert, daß in ca. 2m Entfernung vom Spiegel ein symmetrischer Fokus entsteht. Dann wird die Toroidkammer mit dem Monochromator verbunden und abgepumpt. Alle weiteren Justierungen sind jetzt mit Synchrotronstrahlung unter Vakuum möglich. Der Monochromator ist von der Herstellerfirma bereits justiert (oder kann im Bedarfsfall leicht nachjustiert werden). Deshalb muß der gesamte Monochromator nur so verschoben werden, daß der Fokus auf der Mitte des Eintrittsspalt es liegt und die Strahlachse die Gittermitte trifft, was wiederum mit der Lage des Bildpunktes auf dem Austrittsspalt kontrolliert werden kann. Voraussetzung für eine solche Justierung sind die beiden Fenster, mit denen die Außenseite des Eintrittsspalt es und die Innenseite des Austrittsspalt es beobachtet werden können.

Die Grobjustierung der Monochromatorbühne erfolgt über 3 Gewindestangen (s. Abb. 2.3). Der Monochromator liegt dann auf einer schiefen Ebene, die 15° gegen die Horizontale geneigt ist. Auf dieser Ebene kann der Monochromator mit einer Spindel entlang der ebenfalls 15° gegen die Horizontale geneigten Strahlachse verfahren werden bis der Fokus im Spalt liegt. Die Verschiebung quer zur Strahlachse und die Drehung um eine Achse senkrecht zur schiefen Ebene erfolgt mit zwei Spindeln, die den Monochromator auf Gleitlagern in der Ebene bewegen.

Als letzte Komponente wird die Probenkammer mit Gewindestangen in die richtige Höhe gebracht. Sie sitzt auf einem Schlitten, der mit zwei Spindeln horizontal verfahrbar ist. Damit kann die gesamte Probenkammer

ca. 1m vom Monochromator weggefahren werden - diese Stellung ist in Abb. 2.3 gestrichelt angedeutet - um anderen Experimentatoren den Anschluß eigener Probenkammern an den Monochromator zu ermöglichen.

2.8 Testmessungen

Die erste Meßperiode von 8 Wochen lag im Sommer 1975. Es wurden zunächst Tests zur Intensitätsverteilung und Auflösung des Monochromators und anschließend ein umfangreiches Experimentprogramm durchgeführt. Auf Abb. 2.6 ist die Intensitätsverteilung des Lichtes am Austrittsspalt in Abhängigkeit der Wellenlänge des Monochromators dargestellt. Die Synchrotronstrahlung selbst hat über diesen Wellenlängenbereich einen völlig flachen Verlauf (s. Abb. 2.2). Sie wird dann durch die Reflexionen an dem Plan- und Toroidspiegel im wesentlichen nur in ihrer absoluten Intensität geschwächt. Der charakteristische Kurvenverlauf in Abb. 2.6 wird durch die Reflektivität und die Blazewellenlänge des Aluminium Gitters mit MgF_2 -Schutzschicht bestimmt (Gitter ① in Tabelle 2.2). Mit diesem Gitter sind Messungen zwischen $600\text{\AA}$ (20eV) und $2000\text{\AA}$ (6eV) möglich. Das Intensitätsmaximum wird bei der Blazewellenlänge von ca. $1300\text{\AA}$ erreicht. Oberhalb von $2000\text{\AA}$ wird der Anteil der zweiten Ordnung so hoch, daß mit Filtern gearbeitet werden muß. Ein platinbeschichtetes Gitter mit 1200 l/mm und einer Blazewellenlänge von $600\text{\AA}$ (Gitter ② in Tabelle 2.2) steht zur Verfügung und soll den nutzbaren Photonenenergiebereich bis mindestens 40eV ($300\text{\AA}$) erweitern, wurde aber bisher noch nicht eingesetzt. Die Erfahrungen mit anderen Normal-Inzidenz-Monochromatoren bei DESY zeigen jedoch, daß dies ohne weiteres möglich ist.

Die Absolutwerte für die Photonenzahl hinter dem Austrittsspalt, das ist die Zahl, die bei einem Experiment zur Verfügung steht, wurde mit einer Doppelionisationskammer nach Samson (S 67) mit den Edelgasen Kr und Xe bestimmt (GU76). In Tabelle 2.3 sind die Photonenzahlen pro Sekunde angegeben, die bei den jeweiligen Spalten und diesem Al/ MgF_2 -Gitter einem Experiment zur Verfügung stehen, d. h. es wurde nicht wie in Abb. 2.6 auf $1\text{\AA}$ normiert. Die Angaben gelten für das Blazemaximum bei ca. $1300\text{\AA}$, einen Elektronenstrom im Speicherring von 200mA und eine Elektronenenergie von 1.8GeV.

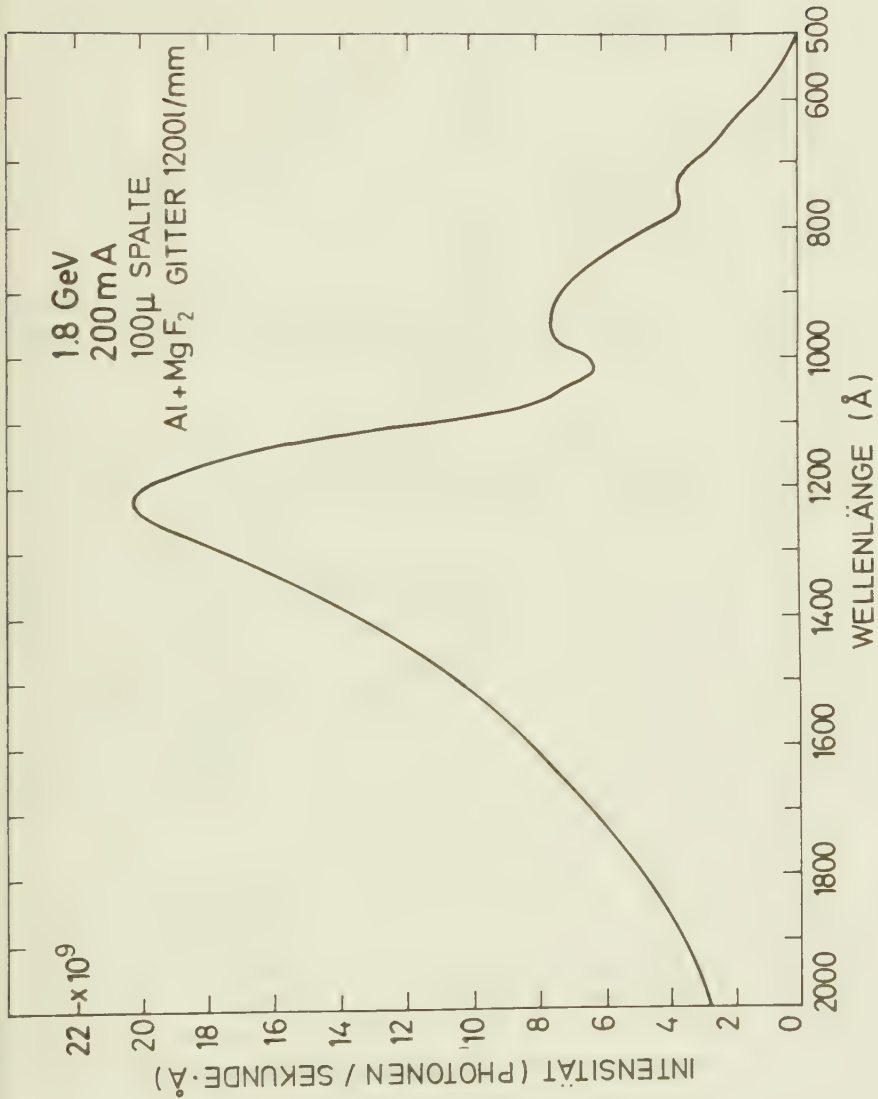


Abb. 2.6: Intensitätsverteilung der Synchrotronstrahlung hinter dem Austrittsspalt des Monochromators. Elektronenstrom: 200 mA, Elektronenenergie: 1.8 GeV.

Tabelle 2.3 Intensität im Elazemaximum des Al/MgF₂-Gitters bei
200mA Elektronenstrom

EINTRITTSSPALT (μm)	100	50	10
AUSTRITTSSPALT (μm)	100	50	10
AUFLÖSUNG (Å)	0.3	0.15	0.03
INTENSITÄT (Photonen/Sekunde)	6×10^9	1×10^9	2×10^7
ABSCHÄTZUNG (Photonen/Sekunde)	1×10^{10}		

Die zu erwartenden Intensitäten können mit der Intensitätsverteilung der Synchrotronstrahlung Abb. 2.2 abgeschätzt werden, wenn man berücksichtigt:

- die Reflektivitäten der beiden Vorspiegel
- die Effizienz des Gitters
- die Tatsache, daß die ausgeleuchtete Fläche am Gitter dreimal so groß ist wie die geritzte Fläche des Gitters (s. Kapitel 2.4)

Nimmt man je 80% Reflektivität für die Spiegel und eine Effizienz des Gitters von 7%, so erhält man am Austrittsspalt ca. 3×10^{10} Photonen pro Sekunde und Å, oder für die 100μm Spalte 1×10^{10} Photonen/Sekunde. Bedenkt man, daß bei der Abschätzung von optimal reflektierenden Spiegeln und einem Fokus mit weniger als 100μm Durchmesser ausgegangen wird so spricht die Tatsache, daß Abschätzung und Messung nur um einen Faktor 2 abweichen, für die guten Fokussiereigenschaften des Toroidspiegels und eine optimale Justierung. Selbst bei einfacheren Monochromatoren war die Diskrepanz viel größer (B 73).

Die hohen Intensitäten, wie sie in Tabelle 2.3 aufgeführt werden, erlauben es, Transmissions- und Reflexionsmessungen an Festkörpern und Absorptionsmessungen an Gasen mit hoher Geschwindigkeit und einfacher Analog-Elektronik (Multiplier, Verstärker, Schreiber) durchzuführen. Ein Beispiel für eine Messung mit höchster Auflösung ist auf Abb. 2.7 dargestellt (GU76). Es ist ein kleiner Teil des Transmissionsspektrums von Stickstoff, bei dem die drei Vibrationsbanden entsprechend Ref.(D 69) gekennzeichnet sind. Jeder Vibrationsübergang wird von einer großen Anzahl an Rotationsstrukturen begleitet. Der Rauschpegel der Messung ist bei 964Å ersichtlich.



Abb. 2.7: Transmissionspektrum von molekularem Stickstoff mit Vibrations- und Rotationsstruktur.
Die Vibrationszustände sind wie in Ref. (D 69) bezeichnet.

Die Tests für Auflösung, Wellenlängeneichung und - Reproduzierbarkeit wurden an Hand von Absorptionsmessungen an Edelgasen durchgeführt. Abb. 2.8 zeigt die Transmission von Kr zwischen 845 und 854 Å. Es handelt sich dabei um die Beutler-Fano Autoionisationslinien (B 35) auf die in Kapitel 3 näher eingegangen wird. Soviel schon hier: Es sind Übergänge $Kr4p^6 \rightarrow ns', nd'$. Die Nomenklatur in Abb. 2.8 bezieht sich auf die Hauptquantenzahl n. Die Autoionisationslinien bilden durch ihre kleiner werdenden Abstände bei Annäherung an die Konvergenzgrenze $Kr^+(^2P_{1/2})$ ein ideales Beispiel für den Auflösungstest. Der kürzeste Wellenlängenabstand, bei dem zwei Maxima noch klar getrennt werden können, beträgt 0.03 Å mit den 10 μm-Spalten. Die Absolutgenauigkeit der Wellenlängeneichung wurde durch Vergleich der gemessenen Autoionisationslinien und Resonanzlinien mit Tabellenwerken (M 52) überprüft. Unmittelbar nach Eichung des $\lambda = 0$ Å Wertes beträgt die Genauigkeit $\Delta\lambda = \pm 0.1$ Å. Bei mehrfachem Durchfahren und Umkehr der Fahrtrichtung kann noch eine Reproduzierbarkeit von ± 0.2 Å erreicht werden. Das sind schlechte Ergebnisse im Vergleich zu großen 6m und 10m photographisch registrierenden Spektrographen, die ihre Wellenlängen in Å auf 3 Stellen hinter dem Komma genau angeben können. Doch sollte man dabei die oben aufgeführten Nachteile dieser Spektrographen nicht vergessen.

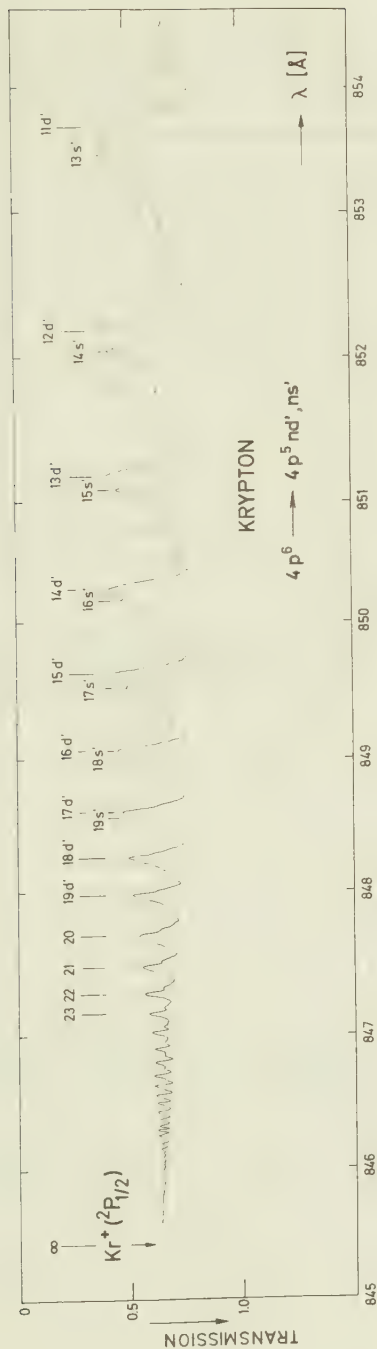


Abb. 2.8: Transmission von Kr im Bereich der Autoionisationslinien.

3. Die Absorption der $3p^6$, $4p^6$ und $5p^6$ Schalen von Ar, Kr und Xe

Am Beispiel von Xenon sind in Abb. 3.1 die dipolerlaubten Übergänge in einem Edelgasatom dargestellt. Die äußerste besetzte Schale ist bei Xe das $5p^6$ -Niveau. Entsprechend sind in Kr und Ar die $4p^6$ bzw. $3p^6$ -Elektronen am schwächsten gebunden. Die Absorption dieser äußersten Schalen kann man in drei Bereiche gliedern:

1. Die Resonanzlinien, die zur ersten Seriengrenze $^2P_{3/2}$ konvergieren.
2. Der Autoionisationsbereich, das sind die Anregungen zwischen den beiden Ionisationsgrenzen $^2P_{3/2}$ und $^2P_{1/2}$.
3. Der Kontinuumsbereich mit Anregungsenergien oberhalb der zweiten Ionisationsgrenze $^2P_{1/2}$.

Die übliche Nomenklatur für die Resonanz- und Autoionisationslinien ist die j-l- oder Racah-Kopplung (R 42). Dieser Kopplungstyp beschreibt besonders gut die Anregungen der sechs p-Elektronen der äußersten Edelgasschalen. Zur Bezeichnung ein Beispiel: $5p^6 \ ^1S_0 \rightarrow 5p^5 7d' [3/2]$, $J = 1$ heißt: Ein Elektron aus der $5p^6$ Schale im Grundzustand 1S_0 ist nach $7d' [3/2]$ unter Berücksichtigung der Auswahlregel für den Gesamtdrehimpuls $\Delta J = 0, 1$; $0 \rightarrow 0$ verboten, angeregt worden. In den eckigen Klammern steht ein Wert $k = j + 1$, wobei j der Gesamtdrehimpuls des Rumpfes und l die Bahndrehimpulsquantenzahl des angeregten Elektrons ist. Der Gesamtdrehimpuls J ergibt sich mit $J = k + s$ (s: Spin des Elektrons). Mit der j-l-Kopplung erhält man die 5 in Abb. 3.1 eingezeichneten Serien, wobei die ersten drei $ns [3/2]$, $nd [1/2]$, $nd [3/2]$ zur ersten Seriengrenze $^2P_{3/2}$ konvergieren und die beiden $ns' [1/2]$, $nd' [3/2]$ zu $^2P_{1/2}$. Der mit SR bezeichnete Abstand ist die Spin-Bahn-Aufspaltung der Seriengrenzen. Ein Absorptionsspektrum von Xenon sieht nach Abb. 3.1 also folgendermaßen aus: Bei 8.4 eV erfolgt der erste Übergang $5p^6 \rightarrow 5p^5 6s [3/2]$, dann kommen $5p^6 \rightarrow 5p^5 6s' [1/2]$, $5p^6 \rightarrow 5p^5 5d [1/2]$ usw. mit immer dichter werdenden Energieabständen bis zur Seriengrenze $^2P_{3/2}$ bei 12.1 eV. Zwischen Photonenenergien von 12.1 eV ($^2P_{3/2}$) und 13.4 eV ($^2P_{1/2}$) kann ein Elektron ins Kontinuum aber auch in diskrete Endzustände der Serie $ns' [1/2]$ bzw. $nd' [3/2]$ angeregt werden. Die Wechselwirkung zwischen den diskreten und Kontinuumszuständen führt zu charakteristischen Fano-Beutler Linienformen der Autoionisationslinien.

Die Messungen, die in dieser Arbeit vorgestellt werden, hatten mehrere Ziele:

1. Untersuchungen der Resonanz- und Autoionisationslinien bis zu hohen Hauptquantenzahlen.
2. Bestimmung der Absorptionsquerschnitte im Autoionisationsgebiet.
3. Untersuchung des Verhaltens von Resonanz- und Autoionisationslinien in einem statischen elektrischen Feld.

Bei diesen Experimenten an Gasen wurde die UHV-Kammer mit dem zu untersuchenden Edelgas bis zu einem Druck von 5×10^{-3} Torr bis 5×10^{-2} Torr geflutet. Das vom Gas nicht absorbierte Licht konvertierte eine Natriumsalicylatschicht auf einem Fenster in Licht mit ca. 4200 Å Wellenlänge. Dieses konnte von einem Multiplier außerhalb der Probenkammer nachgewiesen werden.

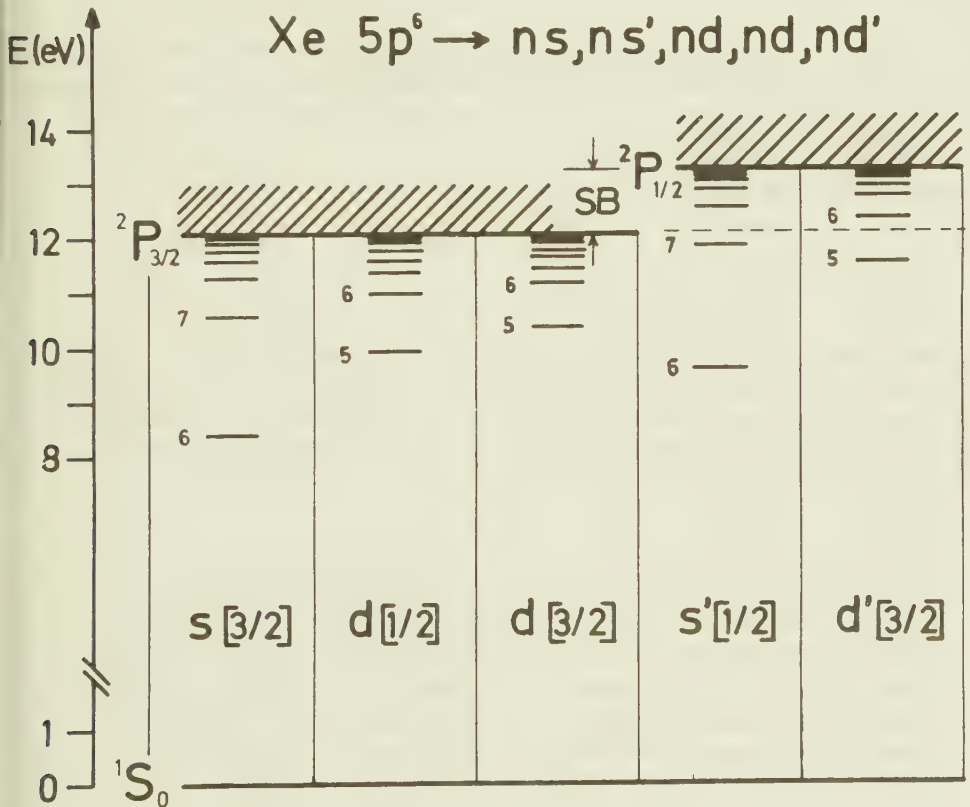


Abb. 3.1: Termschema für Xe.

3.1 Resonanzlinien

Die gefundenen Resonanzlinien sind in Tabelle 3.1 für Xe aufgelistet. Die Genauigkeit der Wellenlängenangaben beträgt nach den Ausführungen in Kapitel 2 $\Delta \lambda = \pm 0.1 \text{ \AA}$. Die Bestimmung der Ionisationsgrenze mit einer solchen Serie wird dadurch erschwert, daß sich Serien gleicher Parität gegenseitig stören. Besonders deutlich kann dies mit einem Auswerteverfahren nach Lu und Fano (LF 70) graphisch dargestellt werden. Sind ν_n und μ die effektive Hauptquantenzahl und der Quantendefekt der Rydbergserie:

$$\nu_n = n - \mu ,$$

so müssen die diskreten Quantenzahlen die Beziehung

$$\sin \pi (\nu_n + \mu) = 0$$

erfüllen (S 66). Ordnet man jede Linie - unabhängig von ihrer Zugehörigkeit zu einer der fünf Serien - beiden Ionisationsgrenzen $^2P_{3/2}$ und $^2P_{1/2}$ zu, so erhält man auch jeweils zwei effektive Hauptquantenzahlen $\nu_{1,m}$ und $\nu_{2,m}$:

$$T_m = T_{1,\infty} - \frac{R}{\nu_{1,m}^2}$$

$$T_m = T_{2,\infty} - \frac{R}{\nu_{2,m}^2} .$$

Dabei sind T_m die Anregungsenergie der m-ten Linie, $T_{1,\infty}$ und $T_{2,\infty}$ die Ionisationsenergien zu den Grenzen $^2P_{3/2}$ und $^2P_{1/2}$ und R die Rydbergkonstante. Der Quantendefekt $\mu_m = n - \nu_{1,m}$ ist dann eine periodische Funktion von ν_2 . Die Energieeigenwerte müssen wieder einer Bedingung

$$\sin \pi (\nu_1 - \mu (\nu_2)) = 0$$

genügen (LF 70).

In Abb. 3.2 wird am Beispiel von Xe eine solche Darstellung $\mu(\nu_2)$ nach Lu und Fano gezeigt. Um die Periodizitäten zu veranschaulichen ist μ modulo 1 aufgetragen und ν_2 durch Subtraktion ganzer Zahlen auf einen Bereich von 1.5 bis 3.2 beschränkt worden. Jeder Punkt in der Darstellung steht für eine Resonanzlinie. Ohne Störung bzw. Mischung der Zustände müßten sich Stufenfunktionen ergeben. Die Störungen der Serien sind besonders stark im gestrichelten Bereich der Kurven. Dort liegen

Tabelle 3.1: Resonanzlinien in Xenon.

Die Ionisationsgrenze ist $I_p(^2P_{3/2}) = 12,1300 \text{ eV (M58)}$

$5p^6 \rightarrow 5p^5$	$\lambda \text{ (Å)}$	$h\nu \text{ (eV)}$		$5p^6 \rightarrow 5p^5$	$\lambda \text{ (Å)}$	$h\nu \text{ (eV)}$
$6s \{3/2\}_1$	1469,52	8,4371		$18d\{3/2\}_1$	1026,75	12,0755
$6s' \{1/2\}_1$	1295,57	9,5699		$20s\{3/2\}_1$	1026,62	12,0770
$5d \{3/2\}_1$	1192,10	10,4006		$19d\{3/2\}_1$	1026,19	12,0821
$7s \{3/2\}_1$	1170,42	10,5932		$21s\{3/2\}_1$	1026,09	12,0833
$6d \{3/2\}_1$	1110,63	11,1635		$20d\{3/2\}_1$	1025,71	12,0877
$8s \{3/2\}_1$	1099,55	11,2760		$22s\{3/2\}_1$	1025,64	12,0886
$7d \{1/2\}_1$	1085,54	11,4215			1025,39	12,0915
$7d \{3/2\}_1$	--	--			1025,28	12,0928
$9s \{3/2\}_1$	1070,30	11,5842			1025,01	12,0960
$5d' \{3/2\}_1$	1068,10	11,6080			1024,95	12,0967
$8d \{1/2\}_1$	1061,19	11,6836			1024,79	12,0986
$8d \{3/2\}_1$	1056,05	11,7405			1024,73	12,0993
$10s\{3/2\}_1$	1054,95	11,7527			1024,68	12,0999
$9d \{1/2\}_1$	1050,05	11,8076			1024,47	12,1024
$9d \{3/2\}_1$	1047,10	11,8408			1024,28	12,1046
$11s\{3/2\}_1$	1046,10	11,8521			1024,08	12,1070
$7s' \{1/2\}_1$	1043,79	11,8784			1023,92	12,1089
$10d\{1/2\}_1$	1042,65	11,8914			1023,87	12,1095
$10d\{3/2\}_1$	1041,25	11,9073			1023,81	12,1102
$12s\{3/2\}_1$	1040,40	11,9171			1023,77	12,1106
$11d\{3/2\}_1$	1037,18	11,9541			1023,46	12,1143
$13s\{3/2\}_1$	1036,55	11,9613			1023,42	12,1148
$12d\{3/2\}_1$	1034,27	11,9877			1023,33	12,1159
$14s\{3/2\}_1$	1033,78	11,9934			1023,24	12,1169
$13d\{3/2\}_1$	1032,11	12,0128			1023,17	12,1178
$15s\{3/2\}_1$	1031,75	12,0170			1023,09	12,1187
$14d\{3/2\}_1$	1030,49	12,0317			1023,02	12,1195
$16s\{3/2\}_1$	1030,23	12,0347			1022,97	12,1201
$15d\{3/2\}_1$	1029,20	12,0468			1022,92	12,1207
$17s\{3/2\}_1$	1028,99	12,0492			1022,87	12,1213
$16d\{3/2\}_1$	1028,20	12,0585			1022,84	12,1217
$18s\{3/2\}_1$	1028,03	12,0605			1022,80	12,1221
$17d\{3/2\}_1$	1027,39	12,0680			1022,79	12,1223
$19s\{3/2\}_1$	1027,25	12,0696			1022,75	12,1227

keine eindeutige Zuordnung möglich

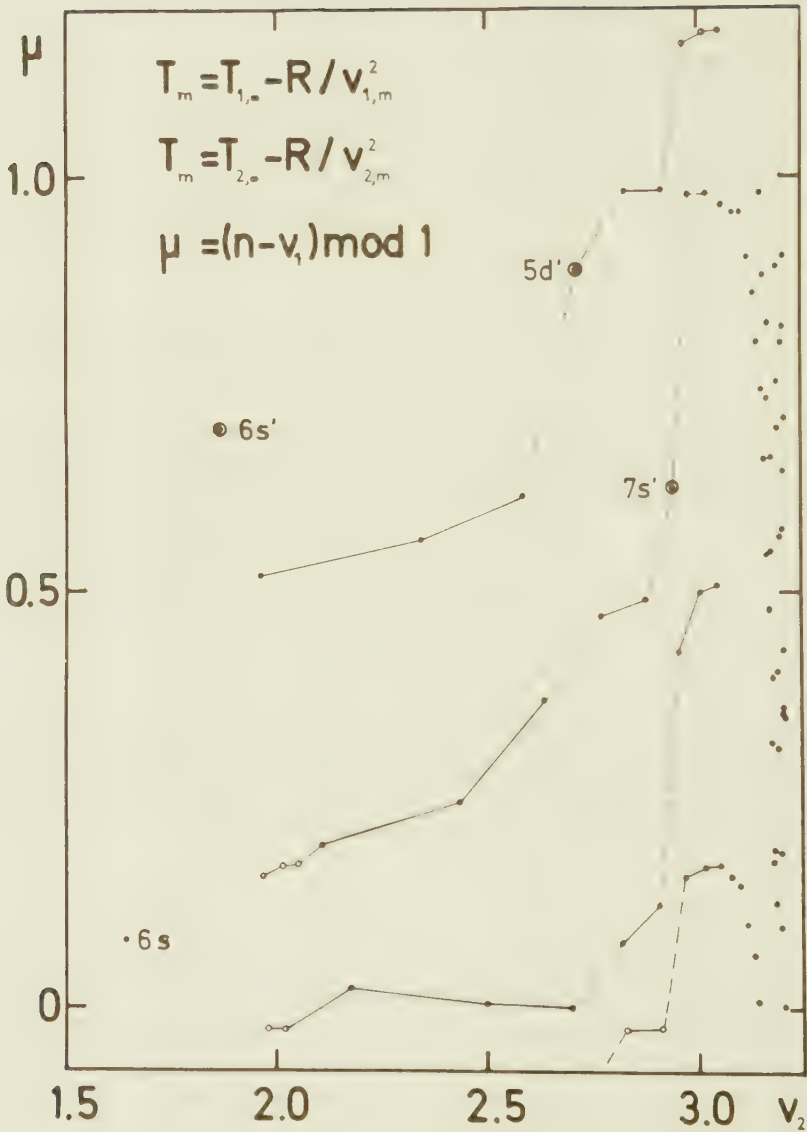


Abb. 5.2: Resonanzlinien von Xe in einer Darstellung Lu und Fano (LF 70).

die Zustände $5d'$ und $7s'$, die zur zweiten Ionisationsgrenze $^2P_{1/2}$ gehören, aber energetisch in den Bereich der 3 Rydbergserien zu $^2P_{3/2}$ fallen. $6s'$ ist energetisch noch weit von anderen Niveaus getrennt; deshalb bewirkt diese Linie keine entsprechenden Störungen. Die vielen Zustände mit hohen Hauptquantenzahlen oberhalb $v_2 \approx 3.1$ liegen so nahe an der ersten Ionisationsgrenze, daß die ν und ν_2 -Werte wegen der begrenzten Genauigkeit der Wellenlängenangabe mit zu großen Fehlern behaftet sind und nicht mehr in diesem Schema eindeutig zugeordnet werden können. Ähnliche Darstellung der Rydbergserien findet man in Ref. LF 70, G 74, G 76.

3.2 Der Bereich der Autoionisation

Zwischen den beiden Ionisationsgrenzen $^2P_{3/2}$ und $^2P_{1/2}$ sind dipol-erlaubte Übergänge in die diskreten Niveaus $p^6 + p^5ns' [1/2]$ und $p^5nd' [3/2]$ aber auch in das Kontinuum möglich. Die Überlagerung der beiden Typen von Endzuständen führt zu sogenannten Fano-Profilen, deren asymmetrische Linienform in einer Parameterdarstellung beschrieben werden kann (F 61). Die Absorption der drei Edelgase in diesem Photonenenergiebereich ist auf Abb. 3.3, 3.4 und 3.5 dargestellt. Die Absorptionsmaxima der beiden Serien sind durch ihre Hauptquantenzahlen n bezeichnet. Die breiten Strukturen mit Fano-Profilen werden den $d' [3/2]$ -Endzuständen und die scharfen Maxima $s' [1/2]$ -Niveaus zugeordnet. Bedingt durch die hohe Auflösung des Monochromators und den niedrigen Gasdruck ($\sim 5 \times 10^{-5}$ Torr) können Serienmitglieder bis zu extrem hohen Quantenzahlen $n = 43, 35$ und 32 für Xe, Kr und Ar nachgewiesen werden. Die gefundenen Autoionisationslinien sind in den Tabellen 3.2, 3.3 und 3.4 aufgelistet. Bisher sind in den Edelgasen nur wenige Messungen bekannt, bei denen die Autoionisationsserien bis zu höheren Hauptquantenzahlen verfolgt werden konnten (Y 70, YT 75). Die absoluten Wirkungsquerschnitte stimmen in den breiten d-Maxima für Kr gut mit Carter und Hudson (CH 73) überein. Jedoch sind die Anregungen nach ns' in der vorliegenden Arbeit um mehr als 30 % intensiver, was an der besseren Wellenlängenauflösung liegen dürfte. Für Xenon findet man in Ref. (CH 73) um 20 % höhere Wirkungsquerschnitte in den Übergängen nach nd' . Diese Diskrepanz ist in Anbetracht der ungenaueren Druckmessung bei den vorliegenden Messungen verständlich. Die relativen und absoluten Wirkungsquerschnitte im Autoionisationsbereich sind von großem theoretischen Interesse. Der Grund ist folgender: Kennt man die Oszillatorstärken der Resonanzlinien, so kann der Verlauf der Oszillatorstärke im Autoionisationsbereich nach

$$\frac{df}{dE} = \left[v_2^3 + v_1^3 \frac{d(-v_2)}{dv_1} \right] f_{RES}$$

berechnet werden (L 71). Dabei sind v_1 und v_2 die effektiven Hauptquantenzahlen und f_{RES} die Oszillatorstärken der Resonanzlinien. Das Verfahren ist auch umgekehrt anwendbar: Ist der Verlauf der Oszillatorstärke $\frac{df}{dE}$ bekannt, können daraus Energielagen und Oszillatorstärken der Rydbergserien im Resonanzgebiet ausgerechnet werden. Die Steigung

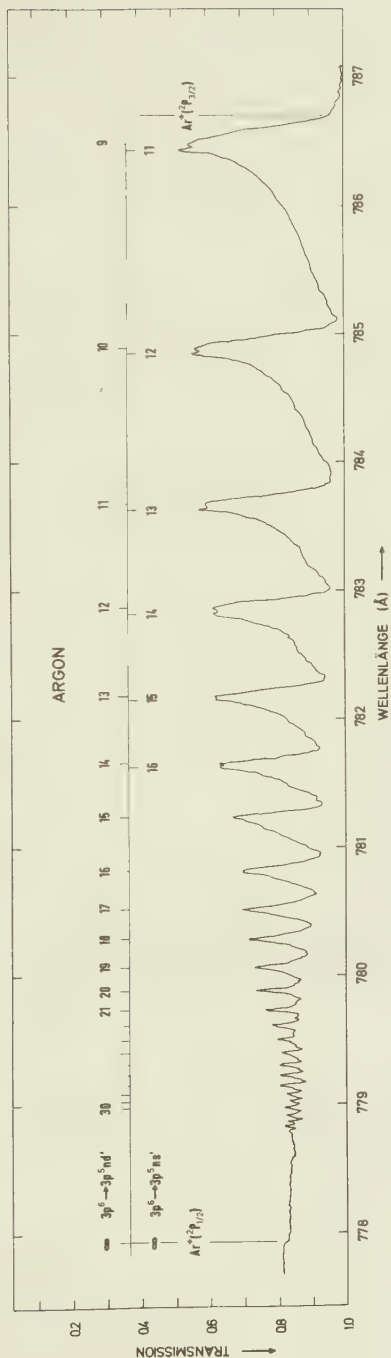


Abb. 3.3: Autoionisationslinien von Ar.

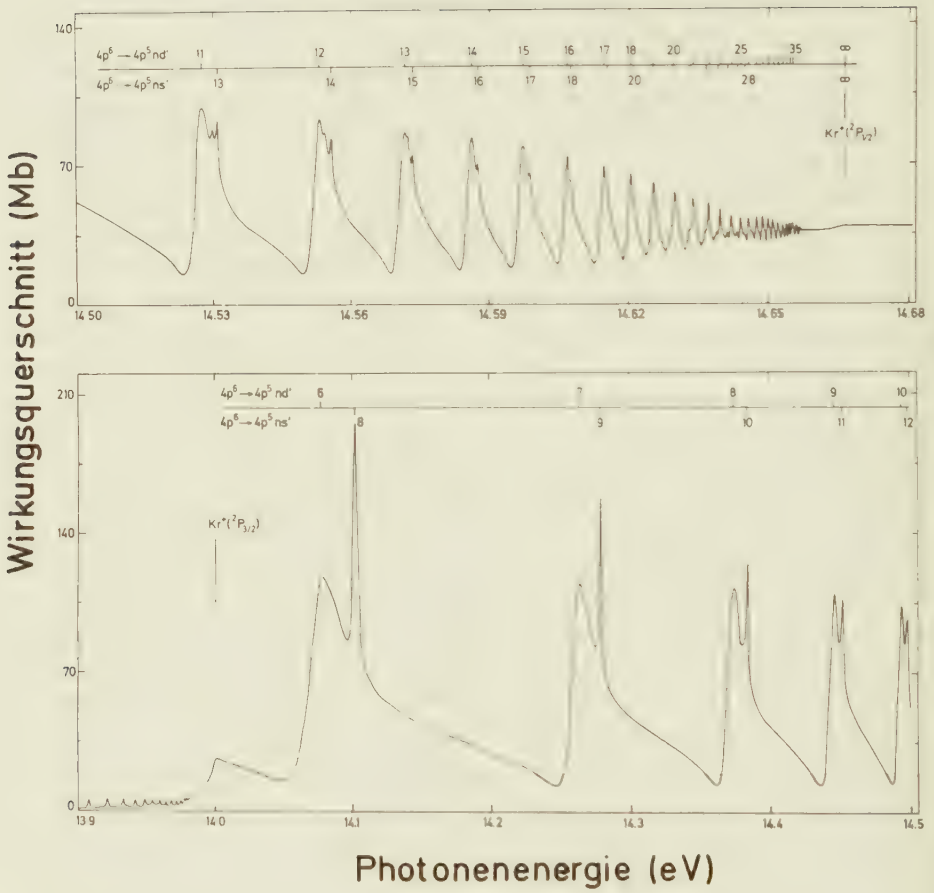


Abb. 3.4: Autoionisationslinien von Kr.

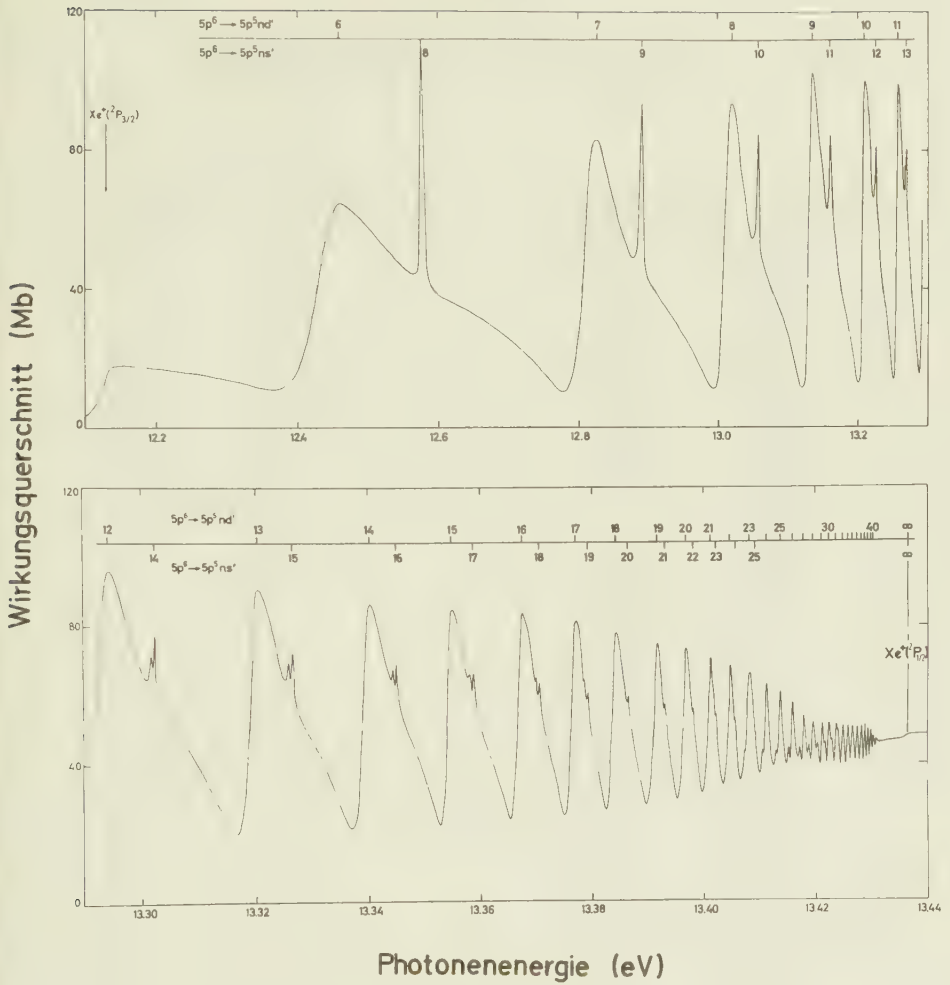


Abb. 3.5: Autoionisationslinien von Xe.

Tabelle 3.2: Autoionisationslinien von Argon
Die Ionisationsgrenze ist $I_{\text{P}}(^2\text{P}_{1/2}) = 15,9317 \text{ eV}$
(Ref.(M49): 15,9372 eV)

$3p^6 + 3p^5nd' \quad (3/2)$			$3p^6 + 3p^5ns' \quad (1/2)$		
n	$\lambda \text{ (Å)}$	$h\nu \text{ (eV)}$	n	$\lambda \text{ (Å)}$	$h\nu \text{ (eV)}$
9	786,50	15,7642	11	786,43	15,7656
10	784,90	15,7963	12	784,83	15,7977
11	783,75	15,8195	13	783,68	15,9209
12	782,87	15,8373	14	782,82	15,8383
13	782,19	15,8510	15	782,15	15,8518
14	781,64	15,8622	16	781,62	15,8626
15	781,20	15,8711			
16	780,83	15,8786			
17	780,52	15,8849			
18	780,28	15,8898			
19	780,06	15,8943			
20	779,88	15,8980			
21	779,73	16,9010			
22	779,59	15,9039			
23	779,49	15,9059			
24	779,38	15,9082			
25	779,29	15,9100			
26	779,22	15,9114			
27	779,15	15,9129			
28	779,09	15,9141			
29	779,03	15,9153			
30	778,97	15,9166			
31	778,92	15,9176			
32	778,87	15,9186			

Tabelle 3.3: Autoionisationslinien von Kr
Die Ionisationsgrenze ist $I_P(^2P_{1/2}) = 14,6680 \text{ eV}$
(Ref. (M52): 14,6656 eV)

$4p^6 \rightarrow 4p^5nd^s \quad \{3/2\}$			$4p^6 \rightarrow 4p^5ns^s \quad \{1/2\}$		
n	$\lambda \text{ (Å)}$	h ν (eV)	n	$\lambda \text{ (Å)}$	h ν (eV)
6	880,75	14,0772	8	879,25	14,1012
7	869,18	14,2646	9	868,29	14,2792
8	862,52	14,3748	10	861,95	14,3843
9	858,27	14,4459	11	857,91	14,4520
10	855,48	14,4931	12	855,24	14,4971
11	853,43	14,5279	12 ¹	855,18	14,4981
12	851,95	14,5531	13	853,30	14,5301
13	850,86	14,5717	13 ¹	853,23	14,5313
14	850,01	14,5863	14	851,88	14,5543
15	849,35	14,5977	14 ¹	851,80	14,5557
16	848,83	14,6066	15	850,92	14,5707
17	848,38	14,6143	15 ¹	850,76	14,5735
18	848,02	14,6206	16	849,92	14,5879
19	847,71	14,6259	17	849,28	14,5989
20	847,48	14,6299	18	848,77	14,6076
21	847,25	14,6338	19	848,34	14,6150
22	847,06	14,6371	20	847,99	14,6211
23	846,91	14,6397	21	847,70	14,6261
24	846,77	14,6421	22	847,52	14,6292
25	846,65	14,6442	23	847,30	14,6330
26	846,54	14,6461	24	847,11	14,6363
27	846,44	14,6478	25	846,95	14,6390
28	846,35	14,6494	26	846,81	14,6414
29	846,28	14,6506	27	846,69	14,6435
30	846,21	14,6518	28	846,59	14,6452
31	846,15	14,6529	29	846,50	14,6468
32	846,09	14,6539	30	846,41	14,6484
33	846,04	14,6548			
34	846,00	14,6555			
35	845,96	14,6562			

Tabelle 3.4: Autoionisationslinien in Xe
Die Ionisationsgrenze ist $I_P(^2P_{1/2}) = 13,4408 \text{ eV}$
(Ref. (M58): 13,4365 eV)

$5p^6 \rightarrow 5p^5 nd' \ (3/2)$			$5p^6 \rightarrow 5p^5 ns' \ (1/2)$		
n	$\lambda \ (\text{\AA})$	h ν (eV)	n	$\lambda \ (\text{\AA})$	h ν (eV)
6	995,2	12,458	8	986,00	12,575
7	966,6	12,827	9	961,9	12,890
8	952,3	13,020	10	949,4	13,059
9	944,0	13,134	11	942,2	13,159
10	938,75	13,2075	12	937,60	13,2701
11	935,27	13,2566	12'	937,56	13,2242
12	932,64	13,2940	13	934,32	13,2701
13	930,81	13,3201	13'	934,28	13,2707
14	929,40	13,3403	14	932,13	13,3013
15	928,40	13,3547	14'	932,08	13,3020
16	927,55	13,3670	15	930,43	13,3256
17	926,85	13,3771	15'	930,38	13,3263
18	926,37	13,3840	16	929,13	13,3442
19	925,84	13,3916	16'	929,09	13,3448
20	925,49	13,3967	17	928,16	13,3582
21	925,18	13,4012	17'	928,21	13,3575
22	924,91	13,4051	18	927,34	13,3700
23	924,68	13,4084	18'	927,38	13,3694
24	924,47	13,4115	19	926,71	13,3791
25	924,30	13,4140	19'	926,76	13,3784
26	924,15	13,4161	20	926,23	13,3860
27	924,02	13,4180	21	925,78	13,3925
28	923,91	13,4196	22	925,41	13,3979
29	923,80	13,4212	23	925,11	13,4022
30	923,71	13,4225	24	924,93	13,4048
31	923,63	13,4237	24'	924,85	13,4060
32	923,55	13,4248	25	924,73	13,4077
33	923,49	13,4257	25'	924,63	13,4092
34	923,43	13,4266	26	924,50	13,4111
35	923,38	13,4273	26'	924,41	13,4124
36	923,33	13,4280	27	924,35	13,4132
37	923,29	13,4286	27'	924,25	13,4147
38	923,25	13,4292	28	924,19	13,4156
39	923,21	13,4298	29	924,06	13,4174
40	923,18	13,4303	30	923,95	13,4190
41	923,14	13,4307	31	923,85	13,4205
42	923,10	13,4314	32	923,76	13,4218
43	923,08	13,4317	33	923,67	13,4231
			34	923,61	13,4240

$\frac{d(-v_2)}{dv_1}$ kann man einer Fano-Lu-Darstellung wie Abb. 3.2 entnehmen oder auch theoretisch berechnen (L71). Eine Zusammenfassung dieser Theorie, die mit Quantendefekten und Oszillatorstärken ein gesamtes Spektrum, d. h. Resonanzlinien, Kontinuum und Autoionisation umfassend beschreibt, findet man in Ref.(F 75).

Geiger hat mit Oszillatorstärken, die in Elektronenenergieverlustmessungen gewonnen wurden (G 74), für Xenon die Linienformen der Autoionisationsstrukturen und den Asymmetrieparameter für die Winkelverteilung der Photoelektronen berechnet (G 76). Dabei kommt er für die Linienform der Übergänge $5p^6 + 6d'$, $7s'$ zu einem Ergebnis, das gut mit älteren Messungen (HTL 63) übereinstimmt. Insbesondere ist das Höhenverhältnis der beiden Absorptionsmaxima etwa 1 : 1. Das vorliegende Spektrum Abb. 3.3 widerspricht jedoch diesem Resultat. Dort ist der maximale Wirkungsquerschnitt ca. doppelt so hoch bei der $7s'$ -Anregung wie bei $6d'$. Es ist zu vermuten, daß die schlechte Auflösung bei der älteren Messung der Grund ist, daß dieses scharfe Maximum viel zu niedrig wird.

Bei Kr und Xe treten ab $13s'$ bzw. $14s'$ Aufspaltungen der Absorptionsmaxima auf. Dieser Effekt wurde bei höchster Auflösung des Monochromators (10u-Spalte) immer beobachtet. Es erscheint möglich, die Aufspaltung durch die Wechselwirkung des s-Niveaus mit dem entsprechenden d-Niveau und dem Kontinuum also im Rahmen der Fano-Profile zu interpretieren. Jedoch werden bei allen anderen Experimenten diese Aufspaltungen nicht gefunden, obwohl teilweise mit besserer Auflösung gemessen wurde (Y 70, YT 75).

Die Energieabstände der $s'[1/2]$ - zu den $d'[3/2]$ -Niveaus werden mit wachsendem n immer kleiner. Da sich Zustände gleicher Parität abstoßen, erwartet man, daß es zumindest zu keiner Entartung der beiden Serien kommt. Auf Abb. 3.6 ist am Beispiel von Xe gezeigt, was experimentell beobachtet wird: Bis $22d'[3/2]$ liegen die $s'[1/2]$ -Anregungen auf der hochenergetischen Flanke der d-symmetrischen Absorptionsmaxima. Bei $22d'$ springt die s-Serie auf die niederenergetische Seite. Dieses Verhalten ist noch besser auf Abb. 3.7 zu sehen. Dort ist der Quantendefekt in Abhängigkeit der effektiven Hauptquantenzahl für beide Serien dargestellt. Bei der Serie $5p^6 + ns'$ springt der Quantendefekt, d. h. die Anregungsenergie für $n = 24$. Die gestrichelte Kurve weist auf schwache Schultern auf der hochenergetischen Flanke der d' -Maxima hin.

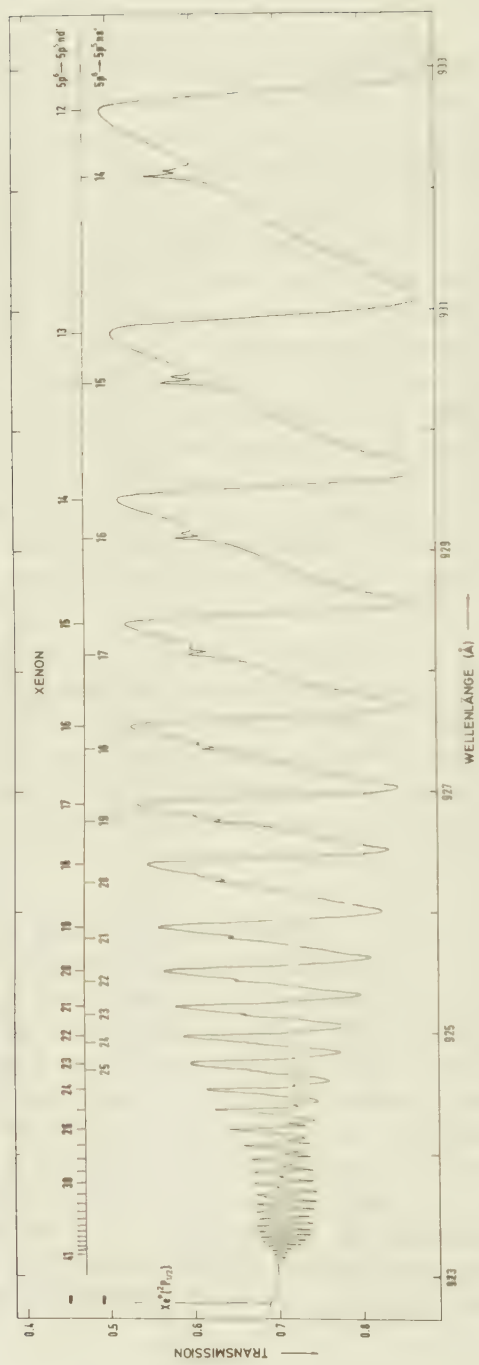


Abb. 3.6: Transmission in den Autoionisationslinien von Xe nahe der Seriengrenze $2p_{1/2}$.

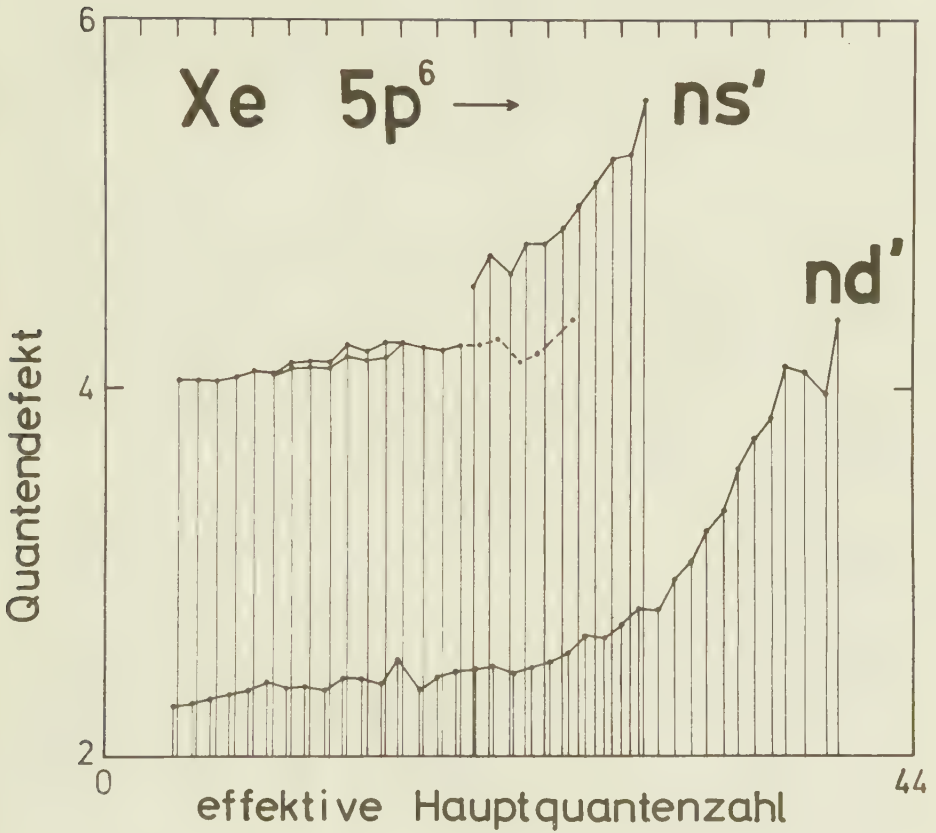


Abb. 3.7: Verlauf des Quantendefekts für die Serien $5p^6 \rightarrow 5p^5 nd', ns'$ in Xe.

3.3 Autoionisations- und Resonanzlinien in einem statischen elektrischen Feld

Bei Xe, Kr und Ar konnten auch noch sehr hoch angeregte Zustände bis zu $n = 43$, 35 und 32 aufgelöst werden. Zur Veranschaulichung kann der Rydbergradius eines solchen Atoms dienen:

$$r_n = n^2 a_0 .$$

Dabei ist a_0 der Bohrsche Radius, $a_0 \approx 0.5 \text{ \AA}$. Mit $n = 40$ erhält man also schon einen Atomdurchmesser von ca. $1600 \text{ \AA}$. Die Elektronen auf diesen Bahnen sind nur noch schwach gebunden, so beträgt z. B. bei Xe die Bindungsenergie - d. h. die Differenz der Ionisationsgrenze und der Anregungsenergie - für $5p^6 + 5p^5 40d' [3/2]$ nur 6 meV . Äußere Störungen sollten solche "Rydbergatome" (P 75) ionisieren. Mit Lasern hochangeregte Zustände in Na konnten durch Ionisation in einem elektrischen Feld nachgewiesen werden (DLFK 75).

In der vorliegenden Arbeit wurde der Einfluß eines statischen elektrischen Feldes auf das Absorptionsverhalten der Autoionisationslinien untersucht. Dazu wurde in die Probenkammer ein Plattenkondensator mit 17 mm Plattenabstand eingebaut, der ca. $2/3$ des Absorptionsweges mit einem Feld senkrecht zum Lichtstrahl und dem E-Vektor des Lichtes überdeckte. Bei einem Gasdruck von ca. $5 \times 10^{-3} \text{ Torr}$ wurden die Transmissionsspektren der Edelgase Ar, Kr und Xe in Abhängigkeit von der Feldstärke am Kondensator gemessen. Die maximale Feldstärke war auf etwa 500 V/cm begrenzt, da für höhere Spannungen am Kondensator eine Glimmentladung der Edelgase einsetzte.

Schon bei diesen kleinen Feldstärken von ca. 50 V/cm bis 500 V/cm zeigte sich ein deutlicher Einfluß auf die Transmission. In den Abb. 3.8, 3.9 und 3.10 werden die Ergebnisse für die drei Edelgase gezeigt. Dabei ist der Beitrag zur Transmissionsverminderung $I_E = T_U - T_E$ für die Autoionisationslinien mit Feld, normiert auf den Beitrag $I_{E=0} = T_U - T_{E=0}$, gegen die Photonenenergie bzw. die Hauptquantenzahl aufgetragen. T_U ist die Transmission des Untergrundes, der von den Übergängen in das Kontinuum gebildet wird. Hat das Feld keinen Einfluß auf die Absorption in einer Linie, ergibt sich der Wert $I_E/I_{E=0} = 1$. Da der Kondensator nur ca. $2/3$ der Absorptionsstrecke überdeckt, bedeutet der Wert $I_E/I_{E=0} = 0.3$, daß das elektrische Feld die Linie völlig verschwinden ließ.

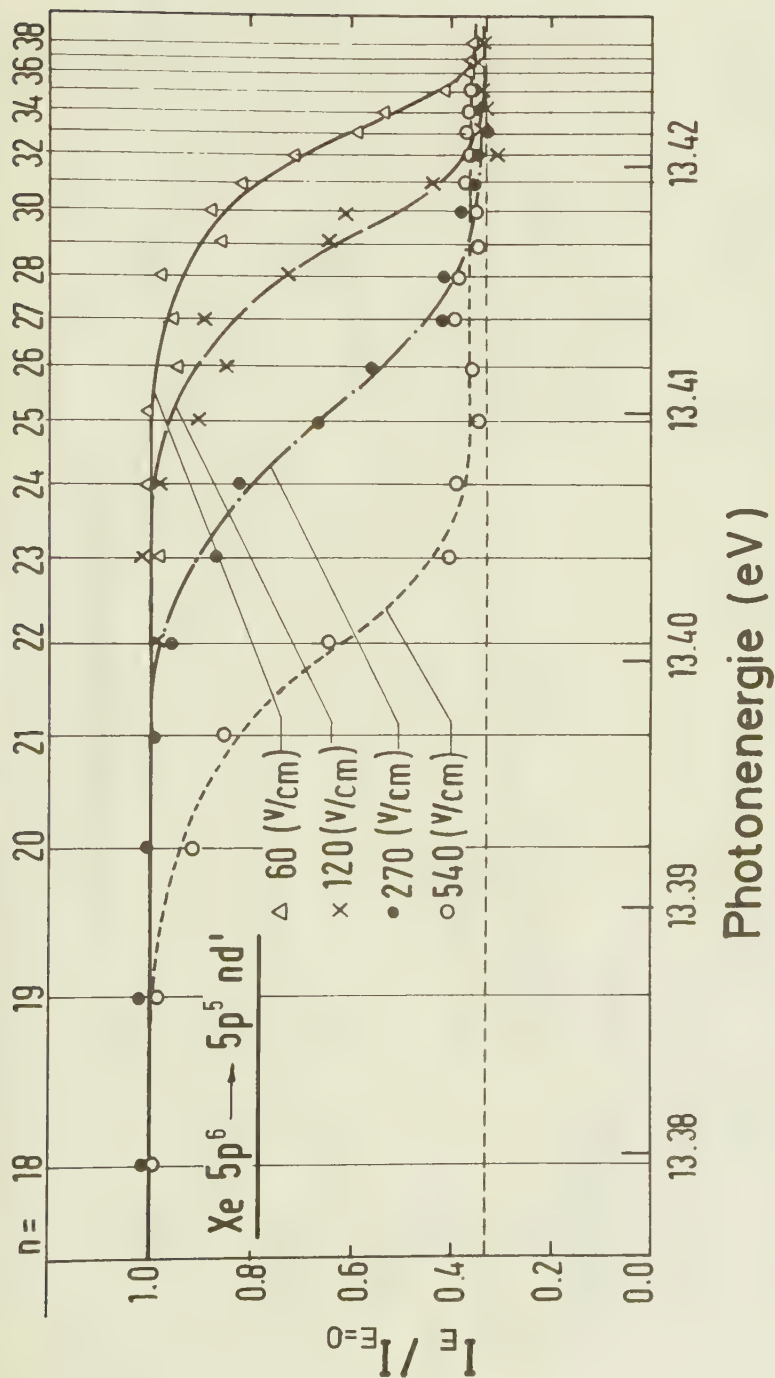


Abb. 3.8: Feldabhängigkeit der Autoionisationslinien von Xe.

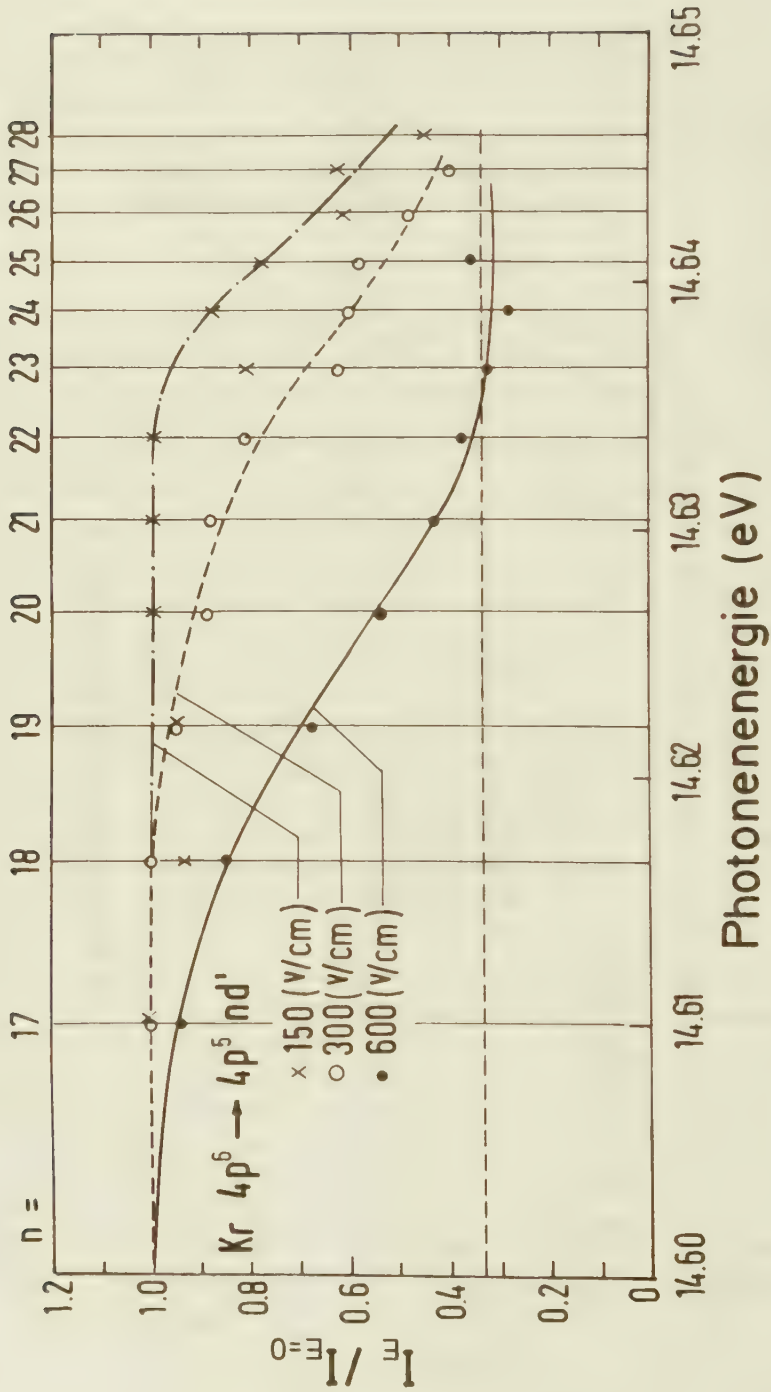


Abb. 3.9: Feldabhängigkeit der Autoionisationslinien von Kr.

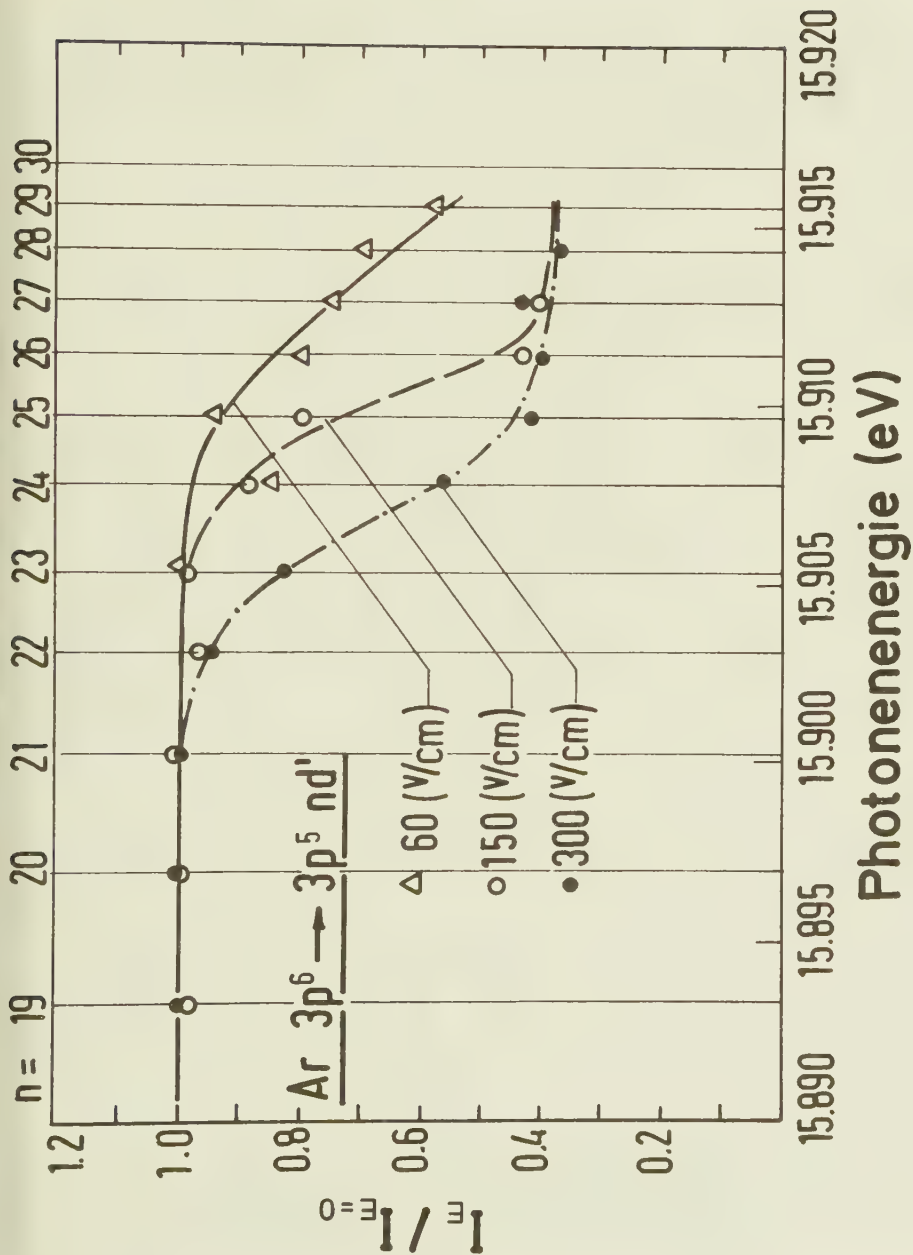


Abb. 3.10: Feldabhängigkeit der Autoionisationslinien von Ar.

Man sieht in den Abb. 3.8. - 3.10 wie die Ionisationsgrenze im elektrischen Feld mit steigender Feldstärke zu immer kleineren Hauptquantenzahlen wandert. Die einfachste theoretische Beschreibung dieser Ionisation im Feld geschieht durch eine Überlagerung des Coulomb-potentials mit dem E-Feld, das in z-Richtung wirken soll:

$$V = -\frac{1}{r} - E \cdot z \quad .$$

Vernachlässigt man Tunneleffekte und sucht das Maximum der Potentialbarriere, so ergibt sich für das elektrische Feld, das benötigt wird, einen Zustand der Hauptquantenzahl n zu ionisieren:

$$E = 3,21 \times 10^8 \cdot \frac{1}{n^4} \text{ V/cm} \quad .$$

Für Xe als Beispiel ist der Vergleich zwischen diesem theoretischen Verlauf und den Meßergebnissen in Abb. 3.11 dargestellt. Selbst bei Berücksichtigung extrem großer Fehler zeigt die experimentelle Kurve, daß die Ionisation bei sehr viel kleineren Feldstärken einsetzt, als die Theorie es voraussagt. Die Messungen für Kr und Ar weichen noch stärker von der theoretischen Geraden ab. Wir führen das auf den Einfluß der Wechselwirkung der Autoionisationslinien mit dem darunterliegenden Kontinuum zurück. Das bedeutet dann, daß die Übergangswahrscheinlichkeit direkt in einen Kontinuumszustand im Feld größer ist als ohne Feld.

Für die Resonanzlinien konnte bei Ar eine erstaunliche Feldabhängigkeit festgestellt werden. Man würde erwarten, daß hochangeregte Rydbergzustände im Feld ionisiert werden, d. h. im Transmissionsspektrum ihre Linien verschwinden. Doch geschieht, wie Abb 3.12 zeigt, das Gegenteil: Je höher die Feldstärke wird, desto stärker werden auch die Resonanzlinien. Eine mögliche Interpretation wäre folgende: Man kann die Resonanzlinien, die in Abb. 3.12 beobachtet werden, Übergängen $3p^6 + 3p^5 ns [3/2]$ mit $n > 21$ zuordnen. Neben dieser Serie gibt es noch die beiden Serien zu d-symmetrischen Endzuständen $3p^6 + 3p^5 nd [1/2]$ und $3p^6 + 3p^5 nd [1/2]$. Werden die d-Serien wegen ihrer anderen Symmetrie schon bei kleineren Feldstärken ionisiert als die Übergänge zu s-symmetrischen Endzuständen, so liegt die s-Serie über einem Kontinuum, d. h. sie erhält Autoionisationscharakter. Tatsächlich sieht die s-Serie in ihrer Regelmäßigkeit einer Autoionisationsserie sehr ähnlich. Man beobachtet ferner (s. Abb. 3.12) ein Kontinuum unter den Resonanz-

linien, das erst unter Einwirkung des Feldes auftritt und sich mit steigender Feldstärke zu kleineren Photonenenergien verschiebt.

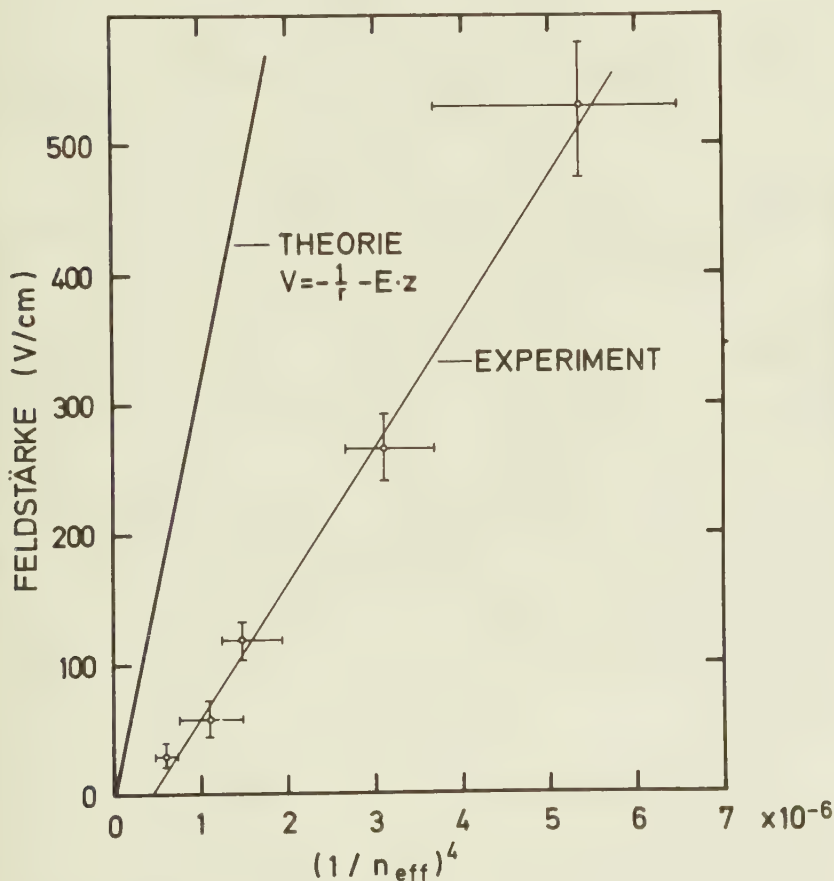


Abb. 3.11: Abhängigkeit der Feldstärke, die zur Ionisation nötig ist, von der effektiven Hauptquantenzahl n_{eff} . Die experimentellen Daten wurden den Xe-Spektren entnommen.

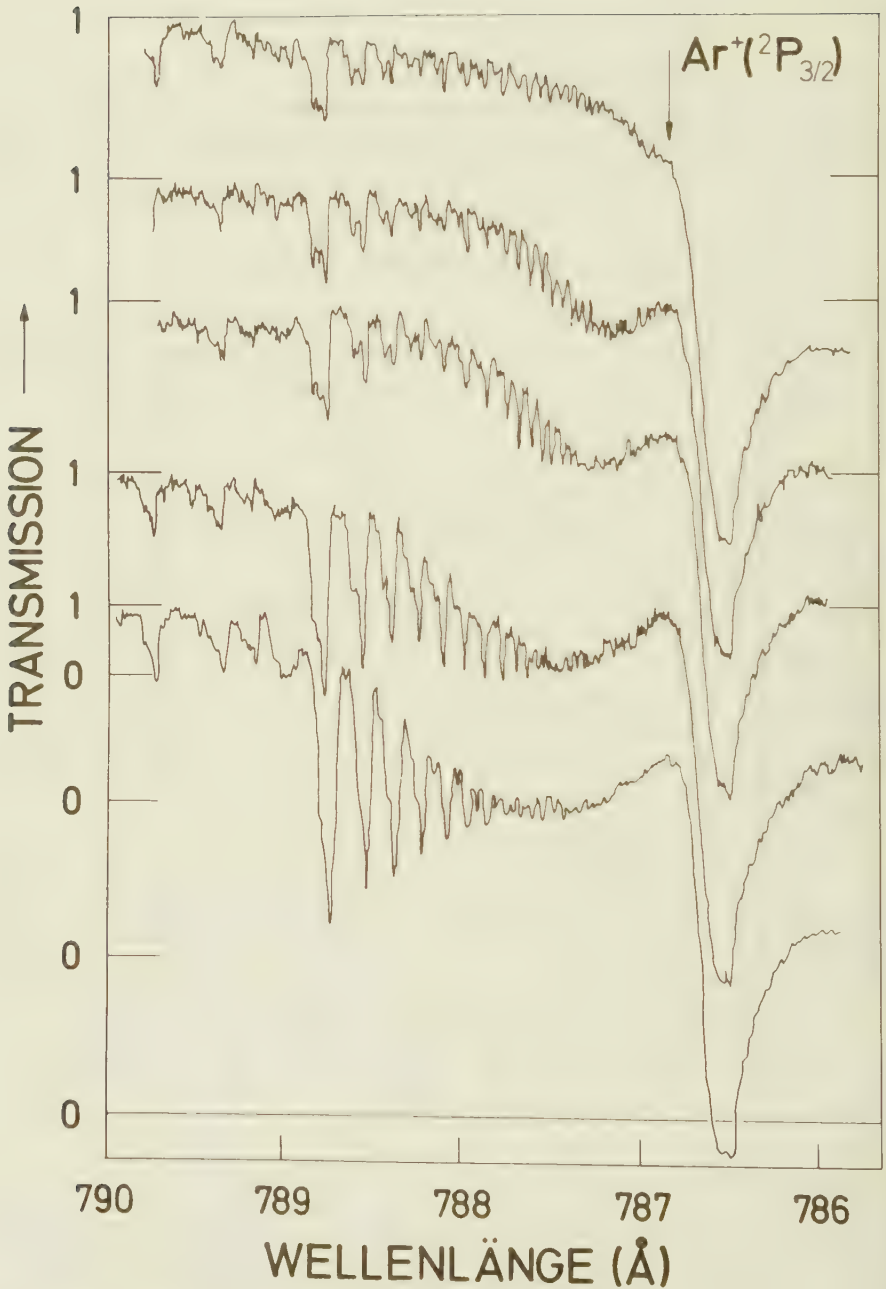


Abb. 3.12: Transmission in den Ar-Resonanzlinien nahe der ersten Seriergrenze $2P_{3/2}$ in Abhängigkeit von einem statischen elektrischen Feld. Die Feldstärken betragen für die Kurven von oben nach unten: 0, 29, 59, 147, 294 V/cm.

4. Volumen- und Oberflächenexzitonen in den festen Edelgasen

Die bis Ende 1975 veröffentlichten optischen Untersuchungen an festen Edelgasen sind in einem Übersichtsartikel von B. Sonntag zusammengefaßt (S 76). Die wichtigsten Ergebnisse im Zusammenhang mit der vorliegenden Arbeit sind:

- a) Die zahlreichen Bandstrukturrechnungen für die festen Edelgase konnten in jüngster Zeit mit Photoemissionsmessungen experimentell überprüft werden (S 74, SHSSSK, KMSSHSSK 75). Dabei wurde eine starke Dispersion und Kristallfeldaufspaltung der Valenzbänder in der Brillouinzone festgestellt (s. Abb. 1.1). Auch über die Leitungsbänder können aus der Photonenenergieabhängigkeit der Energieverteilungskurven der Photoelektronen Aussagen gemacht werden.
- b) Im Bereich der Anregungen der äußersten Niveaus (Ar 3p, Kr 4p, Xe 5p) findet man in Absorptions- und Reflexionsspektren scharfe (Halbwertsbreiten ca. 100meV) Strukturen mit hohen Wirkungsquerschnitten ($\sigma \leq 100$ Mb), die als gebundene Elektron-Loch Paare - d. h. Exzitonen - interpretiert werden. Sie überragen die Interbandübergänge, deren Kontinuum bei der Bandlücke E_G einsetzt. Aber auch die Interbandkontinua, deren Strukturen viel breiter als die der Exzitonen sind, werden noch durch die Coulombwechselwirkung zwischen Elektron und Loch beeinflusst ("unbound exciton") (H 67, H 68, RS 73).
- c) Die gebundenen Exzitonen bilden wasserstoffähnliche Wannier-Serien. Den Exzitonen können dabei Quantenzahlen $n = 1, 2, 3, \dots$ zugeordnet werden. Für die Energielage des n-ten Serienmitglieds gilt mit der effektiven Massen-Näherung

$$E_n = E_G - \frac{B}{n^2} \quad (4.1).$$

E_G ist die Bandlücke und B die Bindungsenergie des ersten Exzitons:

$$B = \frac{\mu}{\epsilon_0} 2 \cdot \frac{e^4}{2\hbar^2} \quad (4.2).$$

ϵ_0 ist die statische Dielektrizitätskonstante und μ die reduzierte Masse des Exzitons mit $\frac{1}{\mu} = \frac{1}{m_e} + \frac{1}{m_h}$ wenn m_e und m_h die effektive Masse des Elektrons im Leitungsband und m_h die des Loches im Valenzband ist. Die Oszillatorstärken der Serienmitglieder nehmen im Wannierbild proportional n^{-3} ab.

Dieses einfache Modell beschreibt die Exzitonenreihen für $n \geq 2$ zufriedenstellend und kann auch auf Anregungen von Gastatomen in einer Edelgasmatrix angewendet werden (Pu 75, PHSSK 76). Die Serienformel kann, indem man die Energielagen der Exzitonen E_n für $n \geq 2$ einsetzt, benutzt werden, die Bandlücke E_G und die Bindungsenergie B (und damit die effektiven Massen μ) zu bestimmen. Bis jetzt stellt diese Methode sogar die einzige Möglichkeit zur Bestimmung der Bandlücken in festen Edelgasen dar.

Das erste Exziton genügt dagegen der Serienformel nicht. Die Energielage E_1 dieses Exzitons ist gegen die Lage eines Wannierexzitons $E_{n=1}$ verschoben, wenn $E_{n=1} = E_G - B$ und B mit den Exzitonen $n=2,3,\dots$ bestimmt wurde. Der Grund für diese Abweichung ist die räumliche Konzentration von Elektron und Loch. Die Beziehung für die Radien r_n eines Wannierexzitons mit Hauptquantenzahl n

$$r_n = n^2 \cdot \frac{\epsilon_0}{\mu} \cdot r_{\text{BOHR}}, \quad r_{\text{BOHR}} = \frac{\hbar^2}{e^2 m} = 0.529 \text{ \AA} \quad (4.3)$$

ergibt eine Abschätzung für die Radien der $n = 1$ -Exzitonen, die in Tabelle 4.1 aufgeführt sind. Die Radien müssen mit den Abständen a nächster Nachbarn im fcc-Gitter von Ar, Kr und Xe verglichen werden. Da $a > r_{n=1}$ ist, wird z. B. die Beschreibung der Abschirmung der Coulombkraft zwischen Elektron und Loch durch eine statische Dielektrizitätskonstante ϵ_0 bei der Berechnung der Bindungsenergie B sinnlos. Wegen der kleinen Radien werden die $n = 1$ -Exzitonen als intermediäre Exzitonen bezeichnet, womit zum Ausdruck gebracht werden soll, daß es sich um gebundene Elektron-Lochzustände handelt, die weder im Wanniermodell noch im Frenkelbild, das von einer starken Lokalisierung von Elektron und Loch an einem Atom ausgeht, behandelt werden können. Zur Vereinfachung werden diese Exzitonen in dieser Arbeit mit der Wannierterminologie $n = 1,1'$ bezeichnet. Die verschiedenen theoretischen Ansätze zur Behandlung der intermediären Exzitonen werden im Zusammenhang mit den Messungen in Kapitel 4.2.2 vorgestellt.

Tabelle 4.1: Radien der $n = 1$ -Exzitonen und der Abstand nächster Nachbarn im Gitter

	Ar	Kr	Xe
$r_{n=1}^{(a)}(\text{\AA})$	1.8	2.5	3.2
$a^{(b)}(\text{\AA})$	3.8	4.0	4.3

(a): Mit Werten dieser Arbeit

(b): Ref. (K 71)

Bei allen theoretischen Untersuchungen wurde bisher die Oberfläche der Festkörper vernachlässigt. Messungen zur Bestimmung der Diffusionslängen der Exzitonen in festen Edelgasen (S 74, ORJSSKSS 75, Pu 75, PHSSSKJ 76) zeigen jedoch, daß es Exzitonenfallen an der Oberfläche der festen Edelgase oder exzitonenfreie Zonen - wie bei Halbleitern beobachtet wurde (EFF 74, EFP 74) - geben muß. In Reflexionsspektren wurden für Argon Anomalien und kleine Maxima neben den bekannten Exzitonen gefunden, welche jedoch bisher nicht interpretiert werden konnten (HKSSS 74). Das Hauptaugenmerk dieser Arbeit gilt elektronischen Zuständen in der Oberfläche der festen Edelgase, die wir mit Oberflächenexzitonen bezeichnen.

4.1. Experimentelle Anordnung zur Untersuchung der Volumen- und Oberflächenexzitonen.

Die Voraussetzungen für optische Untersuchungen an Oberflächen sind:

- a) Gute Vakuumbedingungen mit einem Basisdruck $< 1 \times 10^{-9}$ Torr, da sonst die Oberfläche zu schnell verschmutzt. Die Proben werden bei tiefen Temperaturen ($\sim 20\text{K}$) untersucht, deshalb sind Haftkoeffizienten für Restgasatome und -moleküle nahe 1 realistisch. Als Faustregel gilt dann, daß bei 10^{-6} Torr in 1 Sekunde eine Monoschicht Restgas auf die Probe aufwächst, d. h. bei 10^{-9} Torr beträgt die Zeit rund 20 Minuten. Genauere Angaben über die Bedeckungszeiten für verschiedene Gase findet man in Ref. (L 65).
- b) Möglichst dünne Proben ($< 100\text{\AA}$) bei Transmissionsmessungen, damit das Verhältnis Absorption in der Oberfläche zu Absorption im Volumen möglichst günstig wird.
- c) Auch bei Reflexionsmessungen muß mit extrem dünnen Proben gearbeitet werden, da bei dickeren Schichten ($> 50\text{\AA}$) Interferenzeffekte zwischen dem Licht, das an der Grenzfläche Vakuum - Edelgas und Edelgas - Unterlage reflektiert wird, die Spektren durch zusätzliche Strukturen im Bereich niedriger Absorption verfälscht (H 75, HKSSS 74).
- d) Hohe Stabilität und Intensität der Lichtquelle, da die gesuchten Oberflächeneffekte nur eine geringe Modulation des Transmissions- bzw. Reflexionssignals bewirken.

Um möglichst viel Information über die untersuchten Edelgasfilme zu erhalten, wurden Reflexion und Transmission simultan gemessen, wie auf der oberen Hälfte von Abb. 4.1 dargestellt ist. Der Edelgasfilm F wird auf ein Quarzplättchen Q aufgefroren, das an einem Helium-Verdampferkryostat K befestigt ist. Die übliche Aufdampftemperatur war 20K . Es wurden aber auch für Ar und Xe Versuche bei tieferen Temperaturen $T \approx 7\text{K}$ und höheren bis ca. 50K durchgeführt. Der Einfluß der Substrattemperatur und des Temperns wurde untersucht. Die Ergebnisse, die in dieser Arbeit vorgestellt werden, sind weitgehend unabhängig von den Präparationsbedingungen der Schichten. Das Quarzplättchen ist in zwei Zonen aufgeteilt: Eine Hälfte ist mit Natriumsalicylat N bestrichen, die andere ist

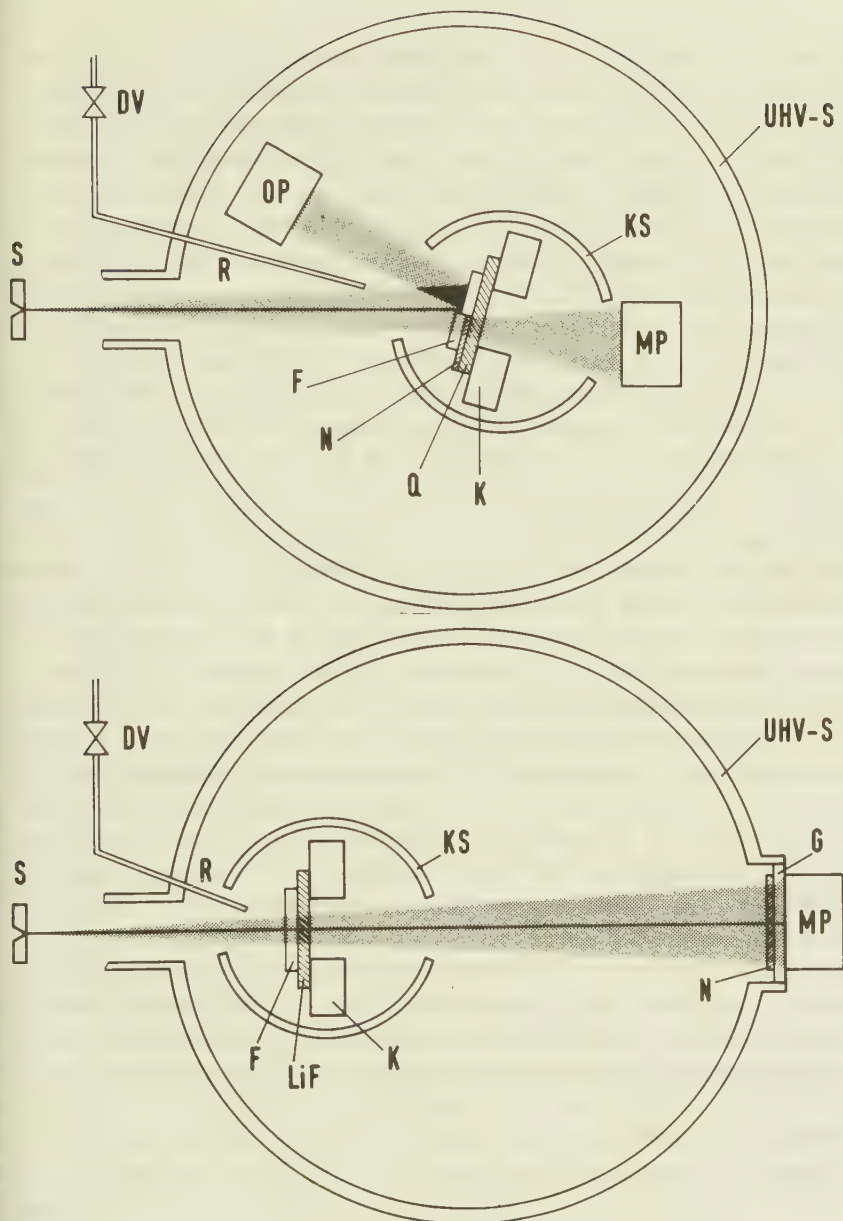


Abb. 4.1: Meßanordnung zur simultanen Bestimmung der Reflexion und Transmission (oben) bzw. zur Messung der Transmission bei senkrechtem Lichteinfall (unten).

S: Austrittsspalt, DV: Dossierventil, R: Gaseinlaßröhrchen, UHV-S: UHV-System, KS: Kühlschild, K: Kryostat, Q: Quarzplatte, LiF: LiF-Kristall, F: Edelgasfilm, N: Natriumsalicylat, G: Fenster, MP: geschlossener Multiplier, OP: offener Multiplier.

ohne Beschichtung. Von links fällt die monochromatisierte Synchrotronstrahlung auf den Film F. Wegen der Divergenz des Lichtstrahls wird auf der Probe ein Rechteck von 8mm x 5mm bestrahlt. Der reflektierte Teil des Lichts wird von einem offenen, 20-stufigen, elektrostatischen Multiplier (Johnston MM2) OP registriert. Nur der unbedeckte Teil des Quarzplättchens hat eine glatte Oberfläche und bewirkt deshalb eine gerichtete Reflexion. Der mit Natriumsalicylat beschichtete Teil reflektiert diffus. Der Teil des Lichts, der das Edelgas durchdringt und zum Natriumsalicylat gelangt, wird dort mit einer wellenlängenunabhängigen Quantenausbeute (B 73, S 67) in Licht der Wellenlänge von ca. 4200Å konvertiert. Dieses Licht wird von dem Quarzplättchen nicht absorbiert und kann mit dem geschlossenen Photomultiplier (EMI 9804 A) MP nachgewiesen werden, d.h. MP mißt die vom Edelgas transmittierte Photonenzahl.

Eine weitere Anordnung zur Messung der Transmission von festem Xenon ist auf der unteren Hälfte von Abb. 4.1 dargestellt. Um sicherzustellen, daß die Strukturen in den Transmissionsspektren nicht durch die Natriumsalicylatunterlage - deren Rauigkeit oder Einfluß auf die Edelgaskristallite - hervorgerufen wird, wurde ein LiF-Einkristall ohne Konverterschicht als Unterlage benutzt. Da LiF bis 1050Å (11.8eV) transparent ist, läßt es das im Exzitonenbereich von Xenon (8 - 11eV) transmittierte Licht durch, das danach auf eine Natriumsalicylatschicht N auf einem Fenster G trifft. Das konvertierte Licht wird von einem Multiplier (EMI 9804 A) MP außerhalb der UHV-Kammer UHV-S nachgewiesen. Mit dieser zweiten Anordnung war eine weitere Überprüfung der Meßergebnisse möglich: Während in der ersten Version von Abb. 4.1 die Probe unter einem Winkel von 7.5° gegen die Richtung des einfallenden Lichtes gedreht ist und damit der E-Vektor des Lichtes eine kleine Komponente senkrecht zur Oberfläche hat (p-Reflexion), ist in der zweiten Anordnung die Bedingung des senkrechten Lichteinfalls streng erfüllt. Beide Meßanordnungen ergaben im Rahmen der Meßgenauigkeit identische Ergebnisse.

Die Schichtdickenbestimmung erfolgt bei der unteren Anordnung von Abb. 4.1 über die Transmission der Schicht:

$$d = - \frac{1}{\mu} \ln \frac{I}{I_0}$$

Dabei ist d die Schichtdicke, μ der Absorptionskoeffizient und I/I_0 ist das Verhältnis von transmittierter zu einfallender Intensität. I_0 entspricht dem Spektrum ohne Edelgasfilm, das vor jeder Messung aufgenommen wurde. Voraussetzung für diese Art der Dickenbestimmung ist, daß der für dicke Schichten bestimmte Absorptionskoeffizient μ (S 76) auch für extrem dünne Proben gilt. So bewirkt z. B. eine exzitonenfreie Zone an der Oberfläche, wie sie bei Halbleitern beobachtet wurde (EFF 74, EFP 74), einen Absorptionskoeffizient ohne Exzitonenbeitrag bis zu einer Schichtdicke, die dieser Zone entspricht. Eine sinnvolle Fehlerangabe für die Schichtdicken, der in diesem Kapitel 4 gezeigten Xe-Spektren ist $\Delta d \approx \pm 5 \text{ \AA}$.

Für Ar und Kr, die ausschließlich mit der Version 1 von Abb. 4.1 gemessen wurden, wurde die Schichtdicke interferometrisch bestimmt (H 75). Mißt man die Reflektivität bei einer Wellenlänge im transparenten Bereich der Edelgasschicht, während das Gas auffriert, so beobachtet man Oszillation wie in Abb. 4.2 dargestellt. Sie kommen durch Interferenz des an den Vakuum - Edelgas und Edelgas - Unterlage Grenzflächen reflektierten Lichts zustande. Der Abstand zwischen Minimum und nachfolgendem Maximum entspricht einer Schichtdickenänderung $\Delta d = \frac{\lambda}{4n}$, wobei n der Brechungsindex des Edelgasfilms bei der Wellenlänge λ ist. Mit dieser Beziehung können solche Aufdampfkurven in Schichtdicken umgerechnet werden, wie das auf Abb. 4.2 gezeigt ist. Diese sehr elegante Methode zur Schichtdickenbestimmung ist leider für sehr dünne Schichten ungenau. Der Grund ist schon auf Abb. 4.2 zu sehen: Bei den untersuchten Schichten $d < 50 \text{ \AA}$ befindet man sich auf der Aufdampfkurve nahe dem Startpunkt $d = 0 \text{ \AA}$. Um die Schichtdicke zu bestimmen, muß nach der Messung der Probe Edelgas zugekühlt werden, bis mindestens ein Minimum und ein Maximum zu sehen sind. Dann kann die unbekannte Schichtdicke interpoliert werden. Voraussetzung dazu ist aber, daß sich die Reflektivität der Probe während der Messung nicht ändert, was i. A. nicht der Fall ist, da die Schicht getempert wird, Deckschichten aufgefroren werden oder der Edelgasfilm mit Restgas kontaminiert wird. Ungleichmäßiger Gaszufluß bei Beginn des Auffrierens vergrößert den Meßfehler auf ca. $\Delta d \approx 5 - 10 \text{ \AA}$.

Die verwendeten Gase waren hochrein. Die Angaben des Herstellers L'Air Liquide für den Reinheitsgrad sind: $\leq 99.9997\%$ (Ar), $\leq 99.997\%$ (Kr),

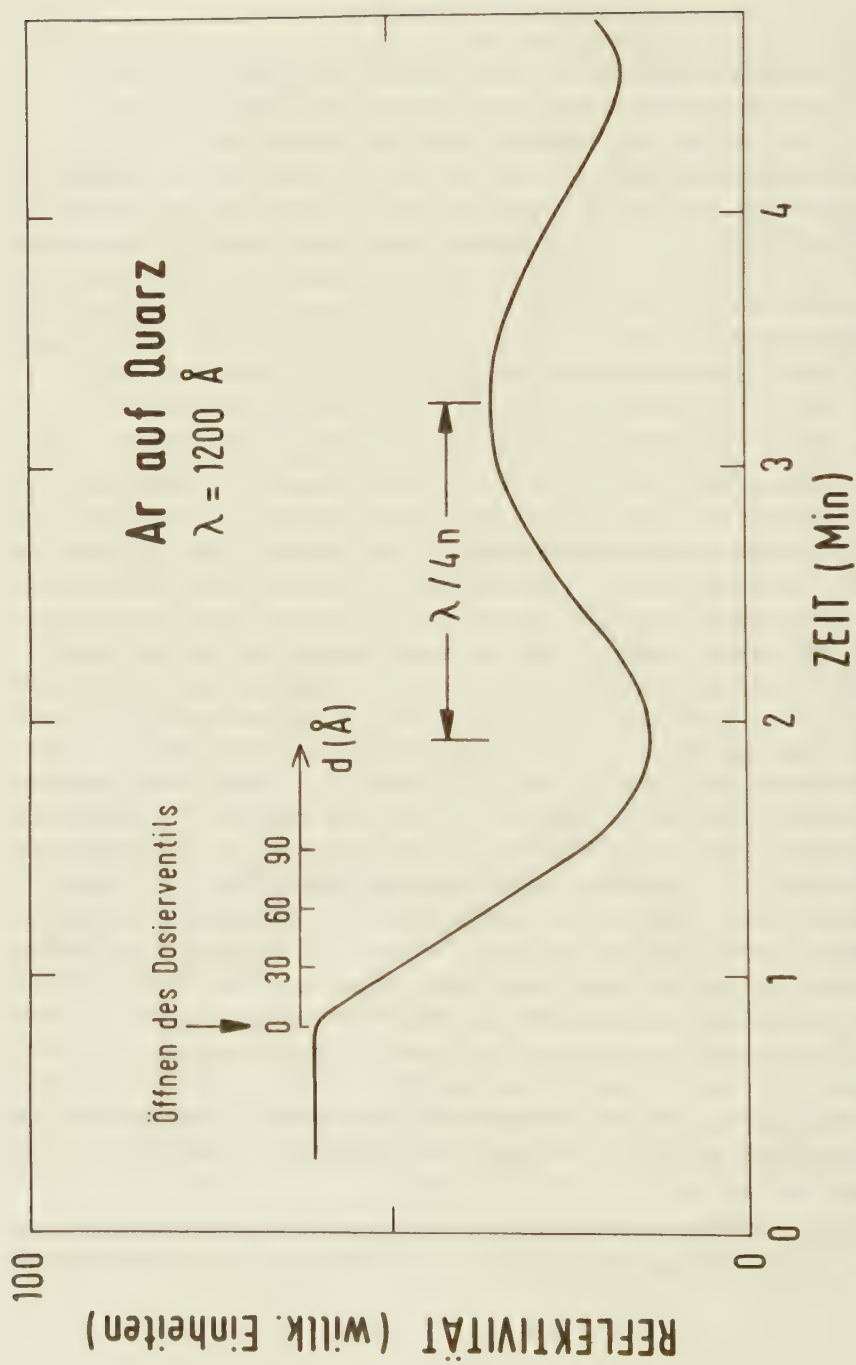


Abb. 4.2: Zeitlicher Verlauf der Reflektivität bei 1200 Å, wenn Ar auf Quarz aufgefroren wird. n ist der Brechungsindex von Ar bei 1200 Å und d gibt die Schichtdicke des Films an.

$\leq 99.997\%$ (Xe). Die Gasflaschen wurden mit vitongedichteten Kleinflanschteilen an ein auf 10^{-8} - 10^{-7} Torr evakuiertes UHV-Gaseinlaßsystem angeschlossen. Dieses wurde dann mit 1000 Torr des jeweiligen Gases geflutet.

4.2 Volumenexzitonen

Die zahlreichen Messungen zu den Energielagen und optischen Konstanten der Exzitonen in festen Edelgasen sind von B. Sonntag zusammengefaßt worden (S 76). Es ist nicht das Ziel dieser Arbeit die optischen Konstanten neu zu bestimmen, obwohl die Güte der vorhandenen Daten verbessert werden sollte. Dennoch wurden bei der Suche nach Oberflächenexzitonen neue und wichtige Erkenntnisse über die Volumenexzitonen gefunden, die in diesem Kapitel diskutiert werden. Abbildungen mit dem Volumenexziton werden in dem Kapitel 4.3 zusammen mit den Oberflächenexzitonen vorgestellt. Als Anhaltspunkt zur Nomenklatur kann auch Abb. 1.2 dienen.

4.2.1 Energielagen und daraus abgeleitete Größen

Die Energielagen der Exzitonen mit der Hauptquantenzahl n sind in Tabelle 4.2 aufgelistet. Die Werte in Klammer sind Maxima, die bei dicken Schichten zusätzlich auftraten.

Die Energielagen wurden bis auf Ar $n = 3$ ausschließlich Transmissionspektren entnommen, da zwischen Absorptions- und Reflexionsmaxima Verschiebungen insbesondere bei Anregungen hoher Oszillatorstärken vorkommen können. Alle Energieangaben sind - bis auf Xe $n = 1$ - genauer als 10 meV. Dies ist die Ablesegenauigkeit, die durch die Breite der Maxima zustande kommt. Da die Valenzbänder am Γ -Punkt der Brillouinzone um die Spin-Bahnaufspaltung Δ getrennt sind (s. Abb. 1.1) erhält man jeweils zwei Serien, die durch den Drehimpuls j des Lochs in den Valenzbändern unterschieden werden.

Für Argon stimmen die Werte in Tabelle 4.2 mit den besten bisherigen Messungen (H 74), deren Fehler bei 100 meV liegt mit einer maximalen Abweichung von 40 meV gut überein. Die bisherigen Reflexions-, Absorptions- und Elektronenenergieverlustmessungen werden in Ref. (S 76) verglichen. Deshalb vergleiche ich nur die besten vorhandenen Messungen mit den Ergebnissen dieser Arbeit. Bei Krypton konnte zum ersten Mal das $n = 4$ Exziton nachgewiesen werden. Die Energiewerte stimmen mit älteren, ungenaueren optischen Messungen (HKKSS 70, B 62) auf besser als 100 meV überein. Bei Xe stimmen die Energielagen dieser Arbeit hervorragend mit den gründlichen Messungen von Steinberger und Asaf (SA 73) überein, wenn man die Werte bei 20 K vergleicht. Die Angabe der Anregungsenergie für das $n = 1$ Exziton ist mit einer Unsicherheit von

Tabelle 4.2: Energielagen in eV der Exzitonen mit der Hauptquantenzahl n bei 20K und daraus abgeleitete Größen: E_G : Bandlücke, E_G' : Grenze der $j = 1/2$ -Serie, B : Bindungsenergie, ΔE : Blauverschiebung der $n = 1$ -Exzitonen gegenüber dem Wanniermodell, Δ_S : Spin-Bahn-Aufspaltung der Seriengrenzen, Δ_1 : Abstand der $n = 1$ und $n = 1'$ Exzitonen, Δ_2 : Abstand der $n = 2$ und $n = 2'$ -Exzitonen, Δ : Bester Wert für die Spin-Bahn-Aufspaltung, Δ_T : Theoretische Werte für die Spin-Bahn-Aufspaltung, Δ_A : Spin-Bahn-Aufspaltung der Seriengrenzen im Atom, μ : effektive Massen μ_T : theoretische Werte für effektive Massen, $r_{n=1}$ und $r_{n=2}$ sind die Wannieradien der $n = 1$ und $n = 2$ Exzitonen, ϵ_0 die statische Dielektrizitätskonstante.

+: Aus Reflexionsdaten, (): Maxima, die nur bei dicken Schichten auftreten, []: Zuordnung ungewiß, (a): Photoemissionsdaten Ref. (S 75), (b): Ref. (R 70), (c) Ref. (F 63), (d): Ref. (R 67), (e): Ref. (KM 73) (f): Ref. (M 49, M 52, M 58), (g): Extrapolation mit den Werten aus Ref. (SS 69).

	Ar		Kr		Xe	
	j = 3/2	j = 1/2	j = 3/2	j = 1/2	j = 3/2	j = 1/2
n = 1	12.059		10.173 (10.291)		9.37±0.09 (9.43±0.07)	
n = 1'		12.236 (12.502)		10.855 (10.942)		9.508
n = 2	13.565		11.232		9.072	
n = 2'		13.749		11.920		
n = 3	13.893		11.439		9.213	
n = 3'		14.069 ⁺		[12.207]		
n = 4	13.969		11.516			
E _G (eV)	14.155		11.612		9.326	
E _G '(eV)		14.325				
B(eV)	2.362		1.530		1.015	
B(eV)		2.304				
ΔE(eV)	0.266	0.215	0.091		0.06	
Δ _S (eV)	0.170					
Δ ₁ (eV)	0.177		0.682		1.14	
Δ ₂ (eV)	0.184		0.688			
Δ(eV)	0.184		0.688		1.3 ^(a)	
Δ _T (eV)	0.18 ^(b)		0.7 ^(b) , 0.64 ^(c)		1.37 ^(b) , 1.43 ^(d)	
Δ _A (eV)	0.177 ^(f)		0.666 ^(f)		1.306 ^(f)	
ν	0.47		0.40		0.37	
ν _T	0.45 ^(e) , 0.44 ^(b)		0.36 ^(e) , 0.35 ^(b)		0.30 ^(b)	
r _{n=1} (Å)	1.8		2.5		3.2	
r _{n=2} (Å)	7.3		10.0		12.7	
E _O	1.66 ^(g)		1.88 ^(g)		2.23 ^(g)	

$\pm 0.09\text{eV}$ behaftet. Dieser Wert ist Ausdruck für die verschiedenen Positionen, bei denen das $n = 1$ Exziton gefunden wurde, je nachdem ob die Probe getempert wurde, dick oder dünn war. Tempern der Probe oder eine Erhöhung der Schichtdicke führte zu einer Erhöhung der Anregungsenergie. Der Wert 8.37eV ist ein Mittelwert für getemperte Xenonfilme.

In der zweiten Hälfte von Tabelle 4.2 sind die Seriengrenzen, d.h. die Bandlücke E_G und die Grenze für die $j = \frac{1}{2}$ -Serie, und die Bindungsenergien für die $n = 1$ Exzitonen im Wanniermodell eingetragen. Die Werte wurden mit der Serienformel für Wannierexzitonen mit den Exzitonen mit $n > 1$ ermittelt. Mit der Bindungsenergie erhält man die Energielage $E_{n=1} = E_G - B$ des $n = 1$ Wannierexzitons. Wie schon erwähnt, sind die gemessenen Energielagen der $n = 1$ Exzitonen gegenüber $E_{n=1}$ zu höheren Anregungsenergien um ΔE verschoben. Der Spin-Bahn-Aufspaltung der Valenzbänder am Γ -Punkt der Brillouinzone entspricht die Aufspaltung Δ_s der Seriengrenzen. Die Aufspaltung Δ_1 des $n = 1$ ($j = 3/2$)- und $n = 1'$ ($j = 1/2$)-Exzitons wird zwar maßgeblich von der Spin-Bahn-Aufspaltung bestimmt, jedoch muß bei Δ_1 der Einfluß der Austauschwechselwirkung berücksichtigt werden (s. Kapitel 4.2.3). Dagegen kann die Austauschwechselwirkung für die Aufspaltung Δ_2 der $n = 2$ Exzitonen vernachlässigt werden. Mit Δ ist in Tabelle 4.2 der genaueste Wert für die Spin-Bahn-Aufspaltung der Valenzbänder am Γ -Punkt bezeichnet. Für Xenon können weder das $n = 2$ -Exziton noch die zweite Seriengrenze bestimmt werden, da schon $n = 1'$ oberhalb der Bandlücke E_G liegt. Der Wert $\Delta = 1.3\text{ eV}$ wurde von Schwentner mit Photoemissionsmessungen an festem Xenon bestimmt (S 75). Δ wird verglichen einmal mit theoretischen Werten Δ_T aus Bandstrukturrechnungen, zum anderen mit der Aufspaltung der Seriengrenzen im freien Atom Δ_A . Mit der Dielektrizitätskonstante ϵ_0 , die aus Messungen des Brechungsindex im Sichtbaren (SS 69) gewonnen wurde, können nach Gleichung (4.2) die reduzierten Massen der Exzitonen μ bestimmt und mit theoretischen Werten μ_T aus Bandstrukturrechnungen verglichen werden. Aus Gleichung (4.3) ergeben sich die Radien der Wannierexzitonen $r_n \sim n^2$. Sie sind für $n = 1$ und $n = 2$ in Tabelle 4.2 aufgeführt.

4.2.2 Die Abweichung der $n = 1$ -Exzitonen vom Wanniermodell

Die $n = 1$ Volumenexzitonen der festen Edelgase können nicht mehr im Rahmen einer einfachen Wanniertheorie verstanden werden. Wie schon aus der Tabelle 4.2 ersichtlich ist, liegen ihre Anregungsenergien um ΔE höher als mit der Serienformel (4.1) bestimmt. In Tabelle 4.2 sind die erwarteten und beobachteten Energielagen noch einmal zusammengefaßt.

Tabelle 4.3: Energielage der $n = 1$ -Exzitonen im Wanniermodell $E_{n=1}^W$, experimentell gefundene Werte $E_{n=1}^E$, Wannierradius $r_{n=1}$ der Exzitonen und Abstand a nächster Nachbarn. C_{EXP} und C_T sind die experimentellen und theoretischen Wasserstoffdefekte.

	Ar		Kr	Xe
	$n=1$	$n=1'$	$n=1$	$n=1$
$E_{n=1}^W$ (eV)	11.793	12.021	10.082	8.311
$E_{n=1}^E$ (eV)	12.059	12.236	10.173	8.37
$r_{n=1}$ (Å)	1.8	1.9	2.6	3.2
a (Å)	3.8	3.8	4.0	4.3
C_{EXP}	-0.113	-0.093	-0.059	-0.058
C_T	-0.09(a)		+0.02(a)	+0.04(a)
			-0.15(b)	+0.07(b)

(a): Ref. (RS 73)

(b): Ref. (H 66)

Alle Exzitonen sind blauverschoben gegenüber dem Wasserstoffmodell.

Die Abweichung vom Wannierbild $C = \frac{B_E - B}{B}$ (B_E : beobachtete Bindungsenergie, B : Bindungsenergie nach der Wannierformel) wird als "central cell correction" bezeichnet (HP 66, H 66).

Hermanson (H 66) und Rössler (RS 73) haben im Rahmen der Pseudopotentialtheorie die Abweichung der $n = 1$ -Exzitonen von Ar, Kr und Xe ausgerechnet. Es werden dabei drei Korrekturen zum Wanniermodell eingeführt:

1. Wegen der Radien, die kleiner sind als der Abstand nächster Nachbarn, wird die Abschirmung vermindert. Die "random phase"-Näherung bricht zusammen und es muß eine vom Ort abhängige Dielektrizitätskonstante $\epsilon(r)$ benutzt werden (räumliche Dispersion). Diese Korrektur

führt, da $\epsilon < \epsilon_0$ ist, zu einer Erhöhung der Bindungsenergie, d. h. zu einer Rotverschiebung des Exzitons im Vergleich zum einfachen Wanniermodell.

2. Ebenfalls eine Verminderung der Anregungsenergie ergibt die Korrektur, die berücksichtigt, daß die Leitungsbandstruktur nicht streng parabolisch ist. Mit den wirklichen Wellenfunktionen von Elektron und Loch kann die Ladungsverteilung und das Potential zwischen Elektron und Loch ausgerechnet werden, das für kleine Abstände vom Coulombpotential abweicht.
3. Für die Wellenfunktion des Lochs wird die entsprechende Atomwellenfunktion benutzt. Diese Näherung ist bei den stark gebundenen Valenzbändern der festen Edelgase möglich. Dagegen müssen für die Elektronen die Wannierfunktionen gefunden werden. Diese werden nach Blochfunktionen entwickelt. Die Blochfunktionen wiederum können durch orthogonalisierte ebene Wellen dargestellt werden. Zur Vereinfachung der Rechnung werden die einzelnen ebenen Wellen auch noch zu den Rumpfwellenfunktionen orthogonalisiert. Diese Prozedur kann durch ein zusätzliches abstoßendes Potential beschrieben werden (PK 59, HP 66). Das repulsive Potential bewirkt eine Blauverschiebung der Exzitonenenergie.

Die Abweichung der Bindungsenergie der $n = 1$ -Exzitonen vom Wanniermodell ergibt sich demnach aus dem Gleichgewicht der Korrekturen 1., 2. und 3. Überwiegt der Orthogonalisierungsterm den Einfluß der Bandstruktur und der Abschirmungsänderung, so wird - wie im Experiment beobachtet - die Bindungsenergie kleiner als die des entsprechenden Wannierzustandes. Die nach dieser Theorie gerechneten Werte werden in Tabelle 4.3 mit den experimentellen Wasserstoffdefekten verglichen. Bis auf Ar konnte keine zufriedenstellende Übereinstimmung gefunden werden.

Von Andreoni, Altarelli und Bassani (AAB 75) gibt es eine neuere Rechnung für die Bindungsenergien, Oszillatorstärken und den Energieabstand der $n = 1$ -Exzitonen in Argon. In der "ab initio" Rechnung wird davon ausgegangen, daß Elektron und Loch in der selben Einheitszelle lokalisiert sind. Die Wannierfunktion für das Loch im Valenzband wird aus den entsprechenden Ar 3p-Atomfunktionen konstruiert und die Wannierfunktion des angeregten Elektrons mit einer ebenen Welle, die die Information der Blochleitungsbandfunktion enthalten soll, angenähert.

Abschirmeffekte werden wegen des geringen Elektron - Loch Abstandes vernachlässigt. Mit den Coulomb- und Austauschintegralen sowie der Bandstruktur, die in eine Greensche Funktion eingeht, können die Energieeigenwerte ausgerechnet werden. Das Ergebnis wird in Tabelle 4.4 mit den experimentellen Werten der vorliegenden Arbeit verglichen.

Tabelle 4.4: Experimentelle und theoretische (AAB 75) Bindungsenergien B_E und B_T für die transversalen und longitudinalen $n = 1$ -Exzitonen in Ar. Außerdem sind die experimentellen und theoretischen Intensitätsverhältnisse der beiden transversalen $n = 1$ -Exzitonen angegeben (AAB 75)

	Transversal		Longitudinal	
	$n = 1$	$n = 1'$	$n = 1$	$n = 1'$
B_E (eV)	2.096	1.919		1.653 ⁺
B_T (eV)	2.12	1.84	2.10	1.65
EXP: $I_{n=1}/I_{n=1'}$	1	1		
TH: $I_{n=1}/I_{n=1'}$	1	6.5		

+: Zusätzliches Maximum, das bei dicken, rauen Schichten auftritt.

Die Bindungsenergien werden durch die Theorie gut berechnet. Die stärkste Abweichung tritt mit 80meV für das transversale $n = 1'$ -Exziton auf. Der Grund hierfür liegt in dem falschen Wert für die Austauschwechselwirkung. Ein Indiz ist das völlig falsche Verhältnis der Oszillatorstärken, wie aus Tabelle 4.4 erkennbar ist. Im nächsten Kapitel wird näher auf die Austauschwechselwirkung und ihren Einfluß auf dieses Verhältnis bzw. den Abstand der beiden $n = 1$ -Exzitonen sowie auf den Unterschied zwischen longitudinalem und transversalem Exziton eingegangen.

4.2.3 Austauschwechselwirkung und Triplettexzitonen

Onodera und Toyozawa haben 1967 die Existenz von Triplettexzitonen für Alkalihalogenide vorhergesagt (OT 67). Petroff et al. konnten ein Triplettexziton in KJ experimentell nachweisen (PPCBK 71). Der Grundgedanke ist, daß die beiden Lochzustände mit dem Drehimpuls $j = 3/2$ und $j = 1/2$ - wie sie in den Valenzbändern der Alkalihalogenide und festen Edelgase vorliegen - mit dem angeregten Elektron zu Gesamtdrehimpulsen $J = 2, 1, 1, 0$ koppeln können. Optisch erlaubte Übergänge aus dem Grundzustand (1S_0) sind die mit $\Delta J = 1$, d. h. in die Exzitonenzustände mit $J = 1$. Die beiden $J = 1$ -Exzitonen entsprechen dem $n = 1$, $n = 1'$ Exzitonendublett in den festen Edelgasen. Die Energielagen der beiden dipolerlaubten Exzitonen hängen von der Austauschwechselwirkung ab, die der dipolverbotenen Triplettexzitonen jedoch nicht. Sei die Anregungsenergie für verschwindende Spin - Bahn - Aufspaltung und Austauschenergie gleich 0 gesetzt, so gilt für die Energielagen der erlaubten ($J = 1$) Exzitonen:

$$\left. \begin{aligned} E_{n=1} &= (1/2) \cdot \left[J + \frac{\Delta}{3} - \sqrt{\left(J - \frac{\Delta}{3} \right)^2 + (8/9) \cdot \Delta^2} \right] \\ E_{n=1'} &= (1/2) \cdot \left[J + \frac{\Delta}{3} + \sqrt{\left(J - \frac{\Delta}{3} \right)^2 + (8/9) \cdot \Delta^2} \right] \end{aligned} \right\} \quad (4.4)$$

und für die beiden optisch verbotenen Triplettexzitonen

$$\left. \begin{aligned} E_{J=0} &= (2/3) \cdot \Delta \\ E_{J=2} &= - \frac{\Delta}{3} \end{aligned} \right\} \quad (4.5)$$

Dabei sind Δ die Spin - Bahn - Aufspaltung der Valenzbänder am Γ -Punkt der Brillouinzone und J die Austauschenergie. Zwei Ergebnisse kann man den Gleichungen (1) und (2) direkt entnehmen:

- Für Austauschenergie 0 fallen Singulett- und Triplettexzitonen zusammen.
- Der Abstand der $n = 1$ -Exzitonen ist i. A. nicht die Spin - Bahn - Aufspaltung der Valenzbänder. Man kann im Gegenteil die Abweichung der $n = 1 - n = 1'$ Aufspaltung von der Spin - Bahn - Aufspaltung als Maß für den Einfluß der Austauschwechselwirkung betrachten.

Um den Abstand der Triplettexzitonen zu den erlaubten Singulett festzulegen, muß man die Austauschenergie J und die Spin-Bahn-Aufspaltung Δ der Valenzbänder am r -Punkt der Brillouinzone kennen. J ist dabei folgendermaßen definiert (AAB 75):

$$J = 2 \left[\int d\vec{r}_1 d\vec{r}_2 a_{r_1}^* (\vec{r}_1) p_x^* (\vec{r}_2) \frac{e^2}{r_{12}} a_{r_1} (\vec{r}_2) p_x (\vec{r}_1) + D \right] = 2(J' + D).$$

$\vec{r}_1$ und $\vec{r}_2$ sind Ortskoordinaten, a_{r_1} und p_x die Wannierfunktionen des Elektrons bzw. des Lochs, e^2/r_{12} der Coulomboperator und D der von Heller und Marcus angegebene Polarisations-term (HM 51):

$$D = \begin{cases} D_t = - (4\pi / 3\epsilon_0) n_0 \mu_x^2 \\ D_l = (8\pi / 3\epsilon_0) n_0 \mu_x^2 \end{cases}$$

ϵ_0 ist die statische Dielektrizitätskonstante und n_0 die Anzahl der Atome pro Einheitsvolumen. Das Dipolmoment des Exzitons

$$\mu_x = e \int d\vec{r} a_{r_1}^* (\vec{r}) \times p_x (\vec{r})$$

kann parallel zu dem Impulsvektor $\vec{k}$ des Exzitons - longitudinales Exziton, D_l - oder senkrecht dazu - transversales Exziton, D_t - sein. Bei Anregung mit Licht und senkrechtem Einfall auf die Probe kann nur ein transversales Exziton angeregt werden. Dagegen wird bei Energieverlustmessungen mit schnellen Elektronen ein longitudinales Exziton angeregt. Die unterschiedlichen D_l und D_t Werte führen zu der longitudinal - transversal Aufspaltung der Exzitonen (s. Tabelle 4.4).

Es soll nun eine Diskussion der Austauschwechselwirkung am Beispiel von Argon geführt werden, weil für dieses Edelgas die experimentellen Daten wie Spin-Bahn-Aufspaltung und Oszillatorstärken am besten bekannt sind. Bei Krypton liegen die Serienmitglieder $n > 1'$ oberhalb der Bandlücke und können deshalb nicht zur Bestimmung der Spin-Bahn-Aufspaltung herangezogen werden. Bei Xe liegt schon das $n = 1'$ -Exziton im Kontinuum. Die Spin-Bahn-Aufspaltung von Ar beträgt theoretisch 0.18 eV (R 70) und mit den experimentellen Werten dieser Arbeit 0.184 eV. Mit dem Abstand 0.177 eV für den Energieabstand zwischen $n = 1$ und $n = 1'$ Exziton (s. Tabelle 4.2) ergibt sich nach Gleichung (4.4) die

Austauschwechselwirkungsenergie $J \approx 100 \text{ meV}$. Für Δ muß ein Fehler von 10 meV angenommen werden, d. h. $0 \text{ meV} \leq J \leq 199 \text{ meV}$. Die Rechnungen von Andreoni und Mitarbeiter (AAB 75) benutzen nicht die effektive Massennäherung wie Ref. (OT 67). Ihr Ergebnis für den Abstand der $n = 1$ -Exzitonen von Ar zeigt Abb. 4.3. Nimmt man wieder $\Delta = (0.184 \pm 0.010) \text{ eV}$, so ergeben sich für den Austausch zwei Werte (s. Abb. 4.3) $J_1 = 31 \text{ meV}$ und $J_2 = 107 \text{ meV}$; der Fehler von Δ und dem Energieabstand führt dazu, daß man nur angeben kann, daß J zwischen 0 meV und 140 meV liegen muß.

Sehr viel genauer als aus dem Energieabstand läßt sich die Austauschenergie aus dem Verhältnis der Oszillatorstärken der beiden $n = 1$ -Exzitonen bestimmen. In der effektiven Massen-Näherung ist das Verhältnis gegeben durch (OT 67):

$$\frac{I_{n=1'}}{I_{n=1}} = \left(\frac{\sqrt{3/2} \cos \phi - \sqrt{1/3} \sin \phi}{\sqrt{1/3} \cos \phi + \sqrt{2/3} \sin \phi} \right)^2$$

mit $\tan 2\phi = 2 \sqrt{2} J / (3\Delta - J)$. Für verschwindende Austauschwechselwirkung spiegeln die Oszillatorstärken die Besetzungszahlen der $j = 3/2$ und $j = 1/2$ Valenzbänder 2 : 1 wieder. Mit der Spin-Bahn-Aufspaltung 0.18 eV für Ar (Tabelle 4.2) und dem experimentell ermittelten Intensitätsverhältnis (s. Abb. 4.5 und Ref. (HKSSS 74)) von 1 : 1 erhält man $J = 23 \text{ meV}$.

Die Ergebnisse der "ab initio" Rechnung von Andreoni und Mitarbeitern (AAB 75) werden in Abb. 4.4 gezeigt. Ohne Austauschwechselwirkung spiegeln die Intensitätsverhältnisse die Besetzungszahlen der Valenzbänder 2 : 1 wieder. Andreoni et al. errechneten in Übereinstimmung mit älteren Messungen von Baldini (B 62) ein Intensitätsverhältnis 1 : 6.5. Dieser Wert ist definitiv falsch wie die Kramers-Kronig Analyse von Reflexionsdaten zeigt (HKSSS 74). Noch direkter ist der Beweis über Transmissions- und Absorptionsdaten (s. Abb. 4.5) der vorliegenden Arbeit, die ein Verhältnis von 1 : 1 ergeben. Mit diesem Verhältnis kann man Abb. 4.4 eine Austauschenergie von $J = (54 \pm 25) \text{ meV}$ entnehmen. Die Fehlerangabe bezieht sich auf Intensitätsverhältnisse von 0.9 bzw. 1.1. Zwar kann das Verhältnis der maximalen Absorptionswerte der beiden Exzitonen viel genauer gemessen werden, zur Bestimmung der Oszillatorstärken müssen jedoch die Kurven entfaltet und die Flächen unter ihnen bestimmt werden. Deshalb muß man den Fehler groß-

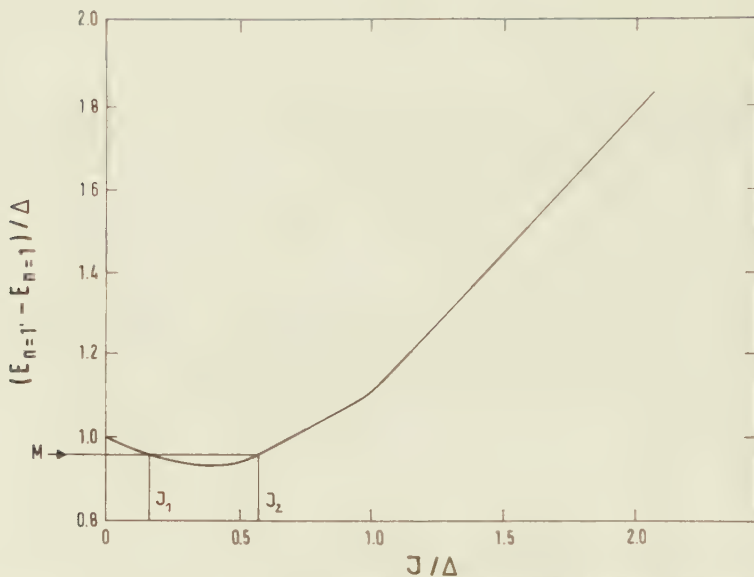


Abb. 4.3: Einfluß der Austauschwechselwirkung J auf den Abstand $E_{n=1'} - E_{n=1}$ der beiden ersten Ar-Exzitonen nach Ref. (AAB 75). Energieabstand und Austauschenergie sind auf die Spin-Bahn-Aufspaltung Δ normiert. Der experimentelle Energieabstand ist mit M bezeichnet.

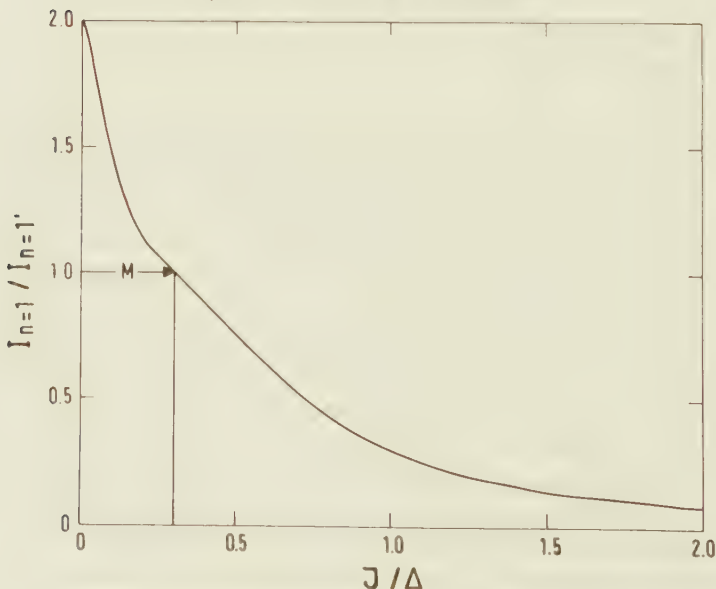


Abb. 4.4: Abhängigkeit des Intensitätsverhältnisses $I_{n=1} / I_{n=1'}$ der beiden ersten Ar-Exzitonen von der Austauschenergie J nach Ref. (AAB 75). J ist auf die Spin-Bahn-Aufspaltung Δ normiert. Der experimentelle Wert ist mit M bezeichnet.

züglich angeben. Der Wert für J weicht beträchtlich von den 330meV, die von Andreoni, Altarelli und Bassani (AAB 75) angegeben werden, ab.

Mit den Gleichungen 4.4 und 4.5 sowie $\Delta = 0.18\text{eV}$ und $J = 54\text{meV}$ erhält man die Exzitonenlagen in Tabelle 4.5.

Tabelle 4.5: Die Lage der Ar Exzitonen aus experimentell ermittelten Parametern.

Gesamtdrehimpuls	Energielage	Dipolauswahlregel
$J = 1$	$E_{n=1} = -28\text{meV}$	erlaubt
$J = 1$	$E_{n=1'} = 142\text{meV}$	erlaubt
$J = 0$	$E_{J=0} = 120\text{meV}$	verboten
$J = 2$	$E_{J=2} = -60\text{meV}$	verboten

In Abb. 4.5 sind die 4 Exzitonen zusammen mit dem experimentellen Spektrum aufgezeichnet. Folgende Schlußfolgerungen können aus dem Vergleich von Rechnungen und Messungen der Austauschenergien gezogen werden: Die Austauschenergie beträgt für Ar in der effektiven Massen-Näherung 23meV. Eine weitergehende Arbeit ergibt das Ergebnis $J = 54\text{meV}$. Der Abstand der Triplettexzitonen zu den erlaubten $n = 1$ -Exzitonen beträgt damit nur 22 bzw. 32meV. In den Spektren konnten keine Triplettexzitonen beobachtet werden.



Ar 3p

U

2

2

33

Oberfläche

Oberfläche

七

100

9

—

120

12.5

13.0

13.5

071

PHOTONENERGIE (eV)

Abb. 4.5: Absorptionsspektrum eines 30 Å dicken Ar-Films. Der Einfluß der Oberfläche ist angedeutet (s. Kap. 4.3). Die mit der Austauschenergie bestimmten Energielagen der Exzitonen mit dem Gesamtdrehimpuls $J = 1$ (erlaubt), $J = 0$ (verboten) und $J = 2$ (verboten) sind als Striche eingezeichnet.

4.3 Oberflächenexzitonen

Die bisher vorgestellten Ergebnisse bezogen sich ausschließlich auf Volumenexzitonen. Eine ausführliche Diskussion war aber auch deshalb notwendig, da ich mich bei der Diskussion der Oberflächenexzitonen immer wieder auf die Volumenexzitonen beziehen werde.

4.3.1 Experimentelle Beobachtungen und Nachweis der Oberflächenexzitonen

Im Exzitonenbereich der festen Edelgase sind schon bei früheren Experimenten Zusatzstrukturen und Anomalien aufgetreten. So fanden Steinberger und Mitarbeiter (SAS 70) ein schwaches Maximum bei 8.15 eV in den Reflexionsspektren von Xenon, das beim Tempern der Proben verschwand. Bei Argon wurden ebenfalls zusätzliche Strukturen gefunden (HKSSS 74), konnten jedoch nicht interpretiert werden. Bei Reflexionsmessungen ist es oft schwer, intrinsische elektronische Anregungen von trivialen Interferenzeffekten zu trennen. Auch bei den Messungen zu dieser Arbeit wurden für sehr dicke ($d > 100 \text{ \AA}$) Schichten Zusatzstrukturen besonders im Bereich vor dem ersten Exziton gefunden, die nur teilweise reproduzierbar waren und von der Präparation und Temperatur der Schicht abhängen. Bei dünnen Schichten, und nur solche sollen hier behandelt werden, ist die Situation viel übersichtlicher:

4.3.1.1 Xenon: Auf Abb. 4.6 ist der Exzitonenbereich von festem Xenon dargestellt. Das $n = 3$ -Exziton ist bei dieser Probe nicht zu finden, da die Schichtdicke mit $38 \text{ \AA}$ geringer ist als der Wannierdurchmesser des Exzitons $d_{n=3} = 57 \text{ \AA}$. Die Lage dieses Exzitons, das bei dickeren Schichten auftaucht, ist in Abb. 4.6 eingezeichnet. Der wichtigste Punkt ist die Doppelstruktur des $n = 1$ -Exzitons. Abb. 4.7 zeigt diesen Bereich noch einmal für eine $27 \text{ \AA}$ dicke Xenonschicht: Auf der niederenergetischen Flanke des bekannten $n = 1$ Volumenexzitons liegt ein extrem scharfes (Halbwertsbreite 20 - 50 meV) Maximum bei 8.2 eV.

4.3.1.2 Krypton: Auch bei Krypton wurden, wie Abb. 4.8 zeigt, neue Strukturen zusätzlich zu den bekannten Volumenexzitonen $n = 1$, $n = 1'$, $n = 2$, gefunden. Sie sind in Tabelle 4.6 aufgelistet. Die in Abb. 4.8 gezeigten Ergebnisse wurden an einer dicken Probe ($d \approx 500 \text{ \AA}$) gewonnen. Die Abtrennung der Zusatzstrukturen von den schon bekannten Exzitonen wird in Kapitel 4.3.1.4 gezeigt.

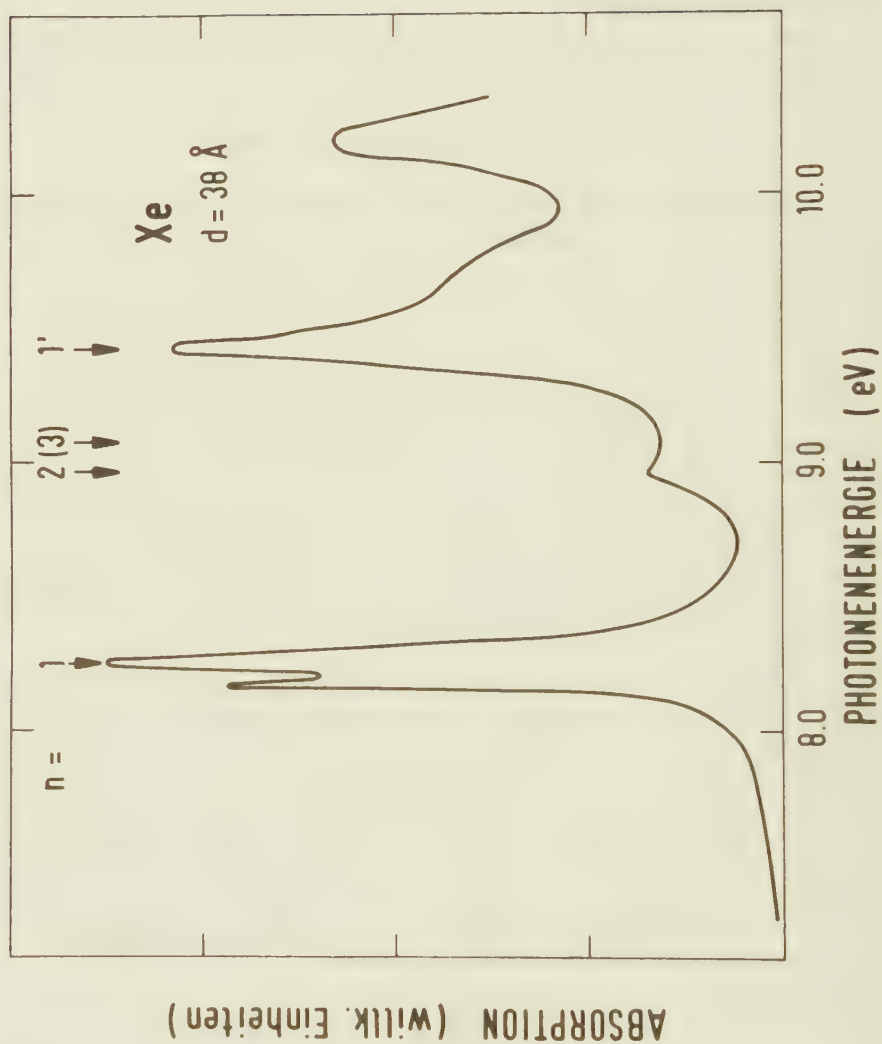


Abb. 4.6: Exzitonenbereich einer 38 Å dicken Xe-Schicht.

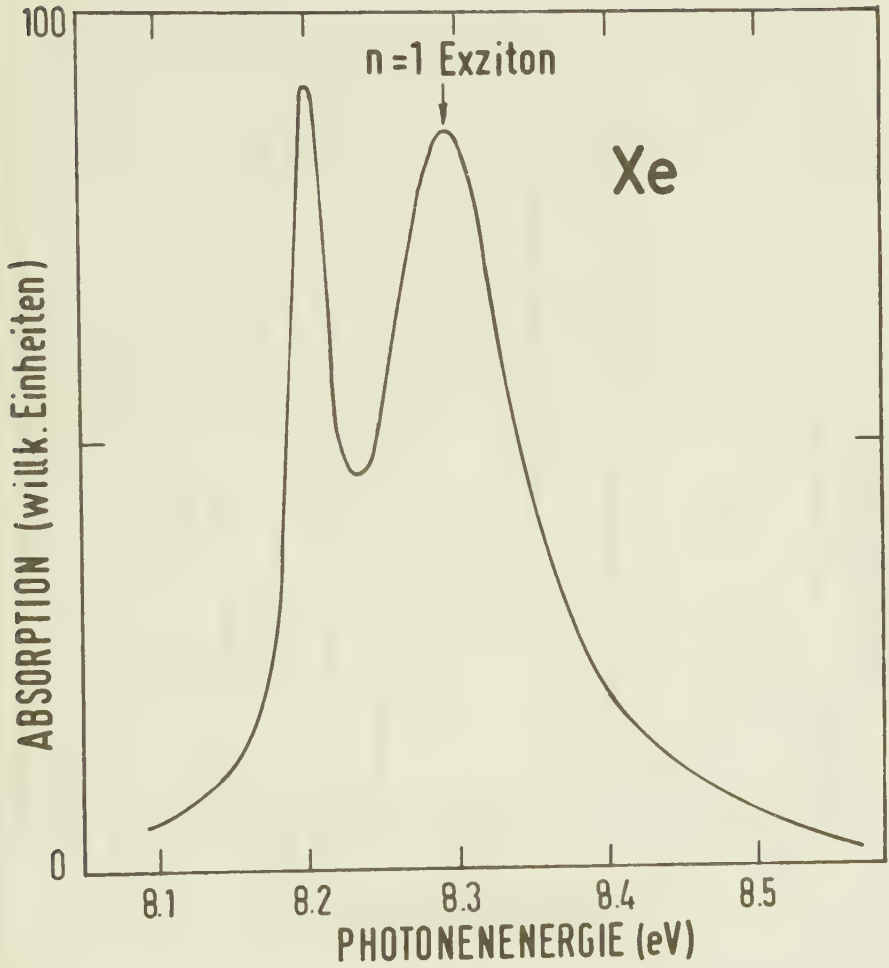


Abb. 4.7: $n = 1$ -Exziton und Zusatzstruktur bei 8.2 eV in Xe.
Schichtdicke: $d = 27 \text{ \AA}$.

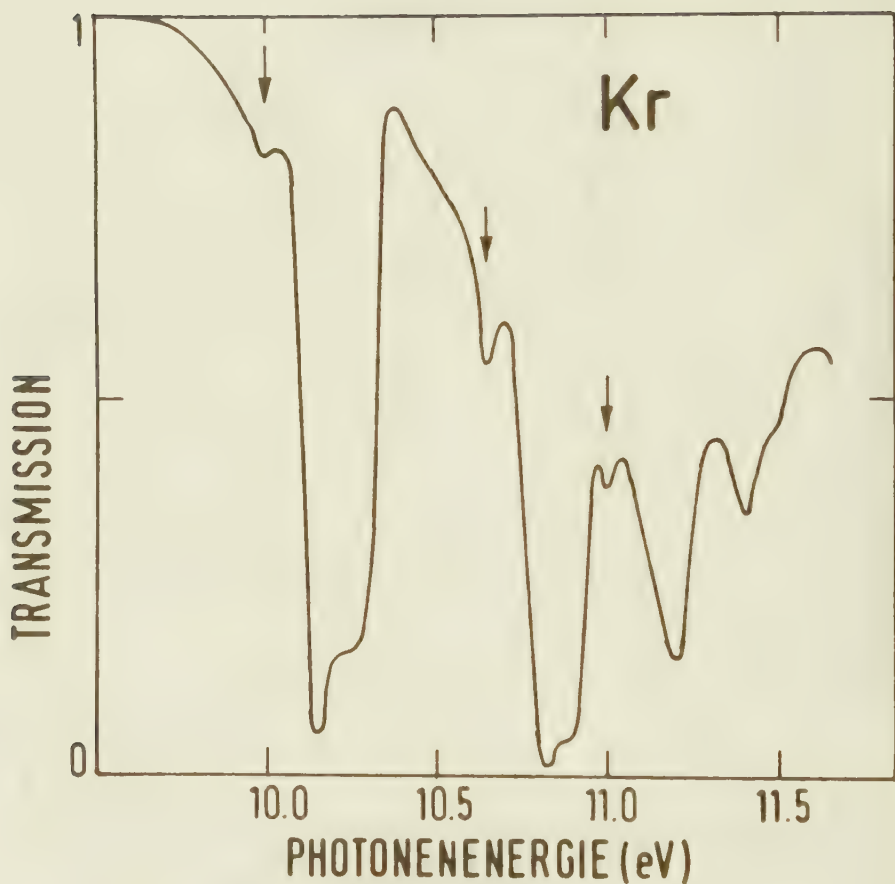


Abb. 4.8: Transmissionsspektrum einer dicken ($\sim 500 \text{ \AA}$) Kryptonprobe. Die neu gefundenen Strukturen sind mit Pfeilen gekennzeichnet. Bei genauer Untersuchung (s. Kap. 4.3.1.4) stellt sich heraus, daß die erste Anregung bei 10 eV aufspaltet.

4.3.1.3 Argon: Auf Abb. 4.9 wird ein Absorptionsspektrum von Argon gezeigt. Wieder tritt der Effekt auf, daß die Schicht mit $23\text{\AA}$ zu dünn ist um Exzitonen mit $n > 2$ zuzulassen. Erst bei dickeren Schichten tauchen die Exzitonen mit großen Radien im Spektrum auf, zunächst noch stark verbreitert, dann aber scharf. Auch bei Argon wurden bei Energien, die ca. 100 - 600meV unterhalb denen der $n = 1$ und $n = 2$ Volumenexzitonen liegen, zusätzliche Absorptionsmaxima gefunden. Vor dem $n = 1$ -Exziton wird ein Triplett beobachtet und vor dem $n = 2$ -Exziton ein Dublett. Die Energielagen und Halbwertsbreiten sind in die Tabelle 4.6 eingetragen.

Zur Vereinfachung werden die neu gefundenen Strukturen mit Hauptquantenzahlen $n = 1,2$ bzw. $n = 1',2'$ bezeichnet. Diese Nomenklatur soll nicht heißen, daß es sich um Wannierexzitonen handelt, sondern andeuten, daß die neuen Anregungen energetisch nahe bei den Volumenexzitonen mit der Hauptquantenzahl n liegen.

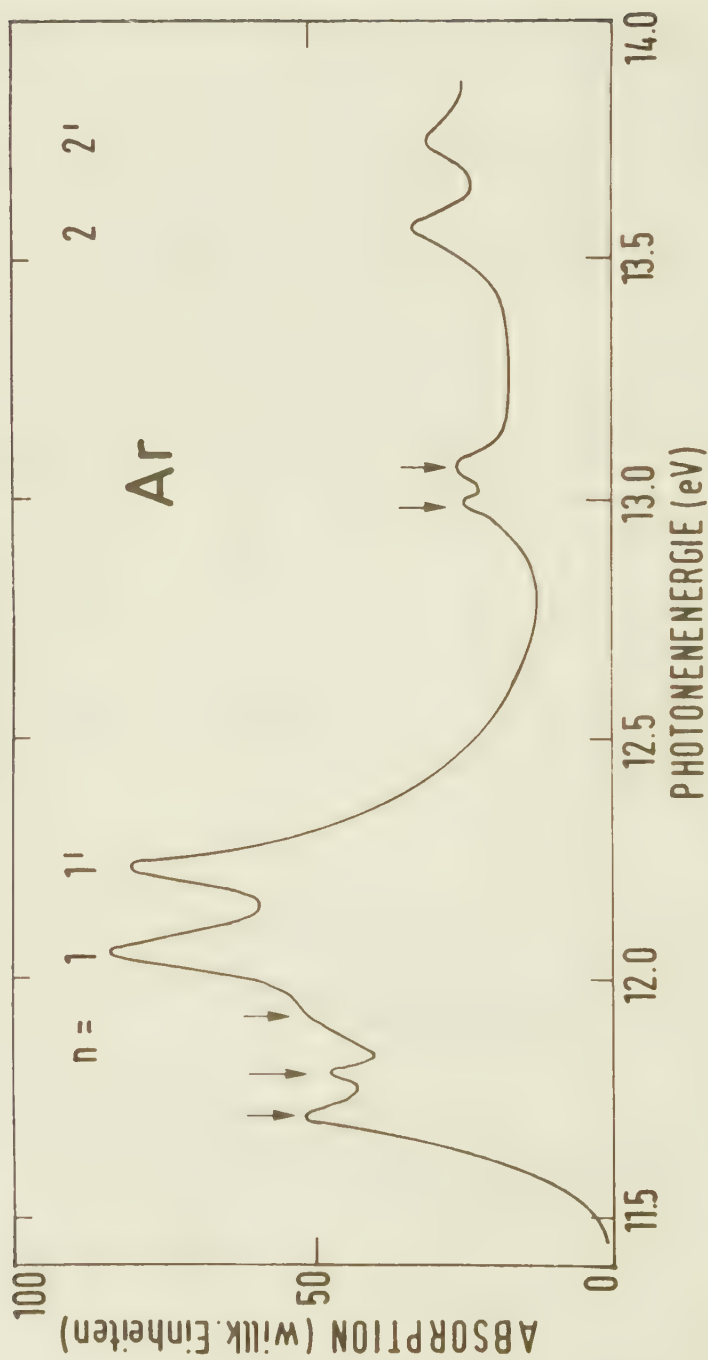


Abb. 4.9: Absorption in einem Ar-Film ($d = 23 \text{ \AA}$). Die Pfeile kennzeichnen die neu entdeckten Anregungen.

Tabelle 4.6: Energielagen E_i^O in eV und Halbwertsbreiten r_i^O in meV (in Klammern) der Oberflächenexzitonen. Die r_i^O wurden nach einer groben Entfaltung der Exzitonenstrukturen gewonnen. Zum Vergleich sind die Energielagen in eV der ersten Volumenexzitonen $E_{n=1, \dots}$ und der ersten atomaren Anregungen für $\Delta J=1$ eingetragen. Die Übergänge nach np und np' sind im ungestörten Atom verboten.

	Ar	Kr	Xe
E_1^O	11.709 (50)	9.935 (20)	8.209 (20-30)
E_1^O	11.808 (50)	10.068 (50)	
$E_{1'}^O$	11.93	10.676 (50)	
E_2^O	12.987 (50)	11.034 (50)	
E_2^O	13.066 (50)		
$E_{n=1}$	12.059	10.173	8.37
$E_{n=1'}$	12.236	10.855	
$E_{n=2}$	13.565	11.232	
$E_{n=2'}$	13.749		
$E^A(4s)$	11.624	$E^A(5s)$ 10.033	$E^A(6s)$ 8.437
$E^A(4s')$	11.828	$E^A(5s')$ 10.644	
$E^A(4p)$	12.907	$E^A(4d)$ 12.037	
$E^A(4p)$	13.153	$E^A(5p)$ 11.304	
$E^A(4p')$	13.283	$E^A(5p)$ 11.526	
$E^A(4p')$	13.328	$E^A(5p)$ 12.10	
$E^A(3d)$	13.864	$E^A(5p')$ 12.141	

4.3.1.4 Beweise für Oberflächenanregungen

Diese neuen zusätzlichen Absorptionsmaxima werden als Oberflächenexzitonen identifiziert. Die experimentellen Beweise hierfür und die Eigenschaften dieser Zustände sollen in diesem Kapitel vorgeführt werden. Dafür, daß es sich um Exzitonen handelt, sprechen folgende Tatsachen:

- a) Die Anregungsenergien dieser Strukturen liegen im Exzitonenbereich unterhalb der Bandlücke der festen Edelgase.
- b) Die neuen Absorptionsmaxima sind mit 20 - 50 meV Halbwertsbreite (s. Tabelle 4.6) sogar noch rund 2 - 3mal schärfer als die bekannten Volumenexzitonen.

Für die weitergehende Behauptung, daß es sich bei diesen Anregungen um Exzitonen handelt, die an die Oberfläche der Edelgasschichten gekoppelt sind - daher die Bezeichnung Oberflächenexzitonen - gibt es mehrere Hinweise und Beweise:

1. In älteren Arbeiten wurden die Oberflächenexzitonen nicht gefunden - aus gutem Grund: Entscheidend ist, daß die Proben unter UHV-Bedingungen untersucht werden, wie Abb. 4.10 und 4.11 am Beispiel von Xenon zeigen. Dabei wurden Transmissionsspektren einer $27\text{\AA}$ dicken Probe bei 4×10^{-10} Torr und einer anderen $d = 11\text{\AA}$ bei 1×10^{-8} Torr gemessen und diese Messungen in den angegebenen zeitlichen Abständen wiederholt. Das Restgas in der Probenkammer lagert sich auf der Oberfläche der Edelgasschicht ab. Diese Kontamination läßt das Oberflächenexziton verschwinden. Bei den meisten älteren Messungen wurde in Druckbereichen von 10^{-7} - 10^{-5} Torr gearbeitet, das ist zu schlecht um Oberflächeneffekte zu studieren (s. Kapitel 4.1). Unter der Annahme, daß der Haftkoeffizient für Restgasatome und -moleküle auf der gekühlten Xenonoberfläche eins ist, kann man Abb. 4.10 entnehmen, daß wahrscheinlich schon eine höchstens aber zwei Monolagen Fremdatome das Oberflächenexziton zerstören.
2. Wie schon erwähnt, können Oberflächenzustände in Transmission am besten mit extrem dünnen Proben gefunden werden, da dann das Verhältnis der Absorption in der Oberfläche zu der im Volumen groß ist. Abb. 4.12 zeigt Xe für zwei Schichtdicken $5\text{\AA}$ und $27\text{\AA}$. Die Dickenangabe wurde wie in Kapitel 4.1 beschrieben aus der Absorption im

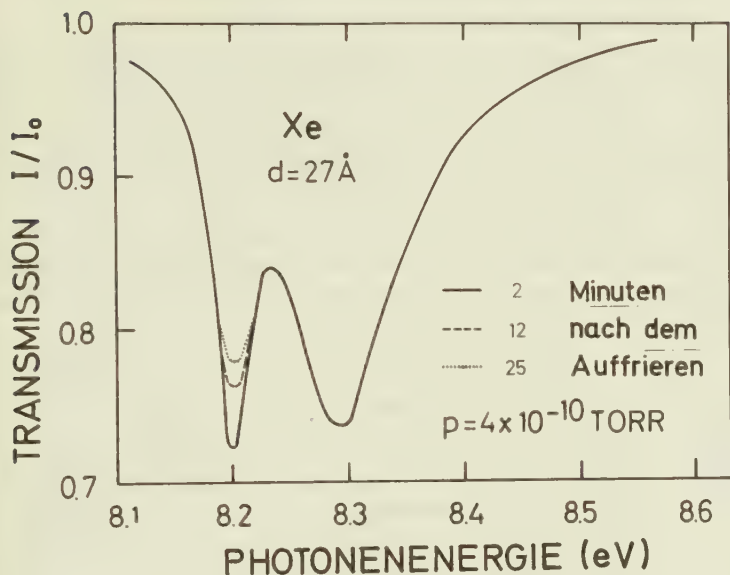


Abb. 4.10: Zeitliche Änderung der Transmission im Oberflächenexziton (8.2 eV) bei einem Druck $p = 4 \times 10^{-10}$ Torr in der Probenkammer.

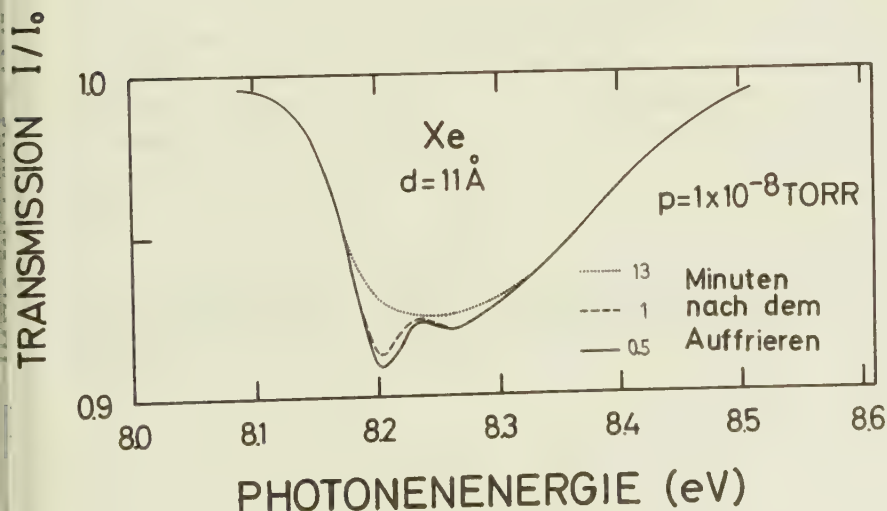


Abb. 4.11: Zeitliche Änderung der Transmission im Oberflächenexziton (8.2 eV) bei einem Druck $p = 1 \times 10^{-8}$ Torr.

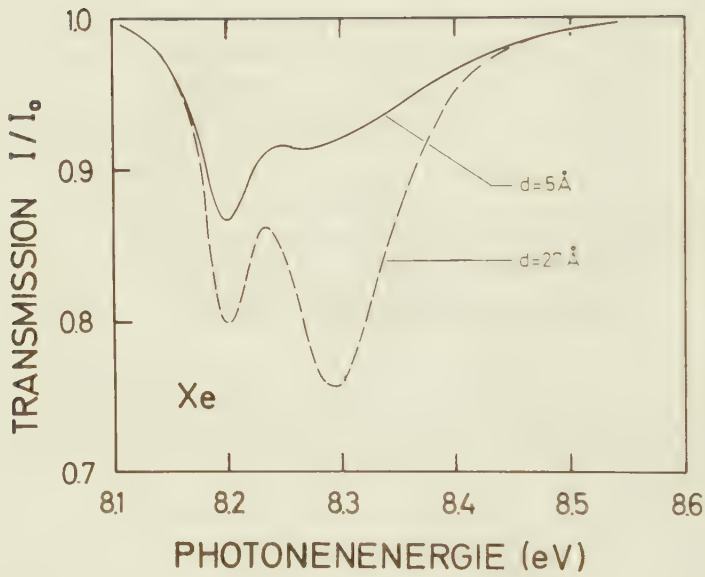


Abb. 4.12: Schichtdickenabhängigkeit der Transmission im Oberflächenexziton (8.2 eV) und Volumenexziton (8.3 eV) von Xe.

$n = 1$ -Volumenexziton gewonnen; sie ist deshalb insbesondere bei so extrem dünnen Proben - $5\text{\AA}$ entspricht einer Monolage - mit großen Fehlern behaftet. Gut zu beobachten ist der verschiedene Einfluß des Oberflächen- und Volumenexzitons auf die Transmission der Schicht mit wachsender Schichtdicke: Während der Beitrag des Oberflächenexzitons konstant bleibt - die Oberfläche bleibt bei wachsender Schichtdicke konstant - wird die Transmission im Volumenexziton mit ansteigender Schichtdicke schnell kleiner, denn für das Volumenexziton gilt $I = I_0 e^{-\mu d}$, d. h. eine exponentielle Abnahme der Intensität mit der Schichtdicke d .

Genauer untersucht wurde dieses Verhalten bei Argon, dessen Schichtdickenabhängigkeit im Exzitonenbereich auf Abb. 4.13, 4.14 zu sehen ist. Die Schichtdicken wurden in diesem Falle, wie in Kapitel 4.1 beschrieben, interferometrisch bestimmt. Bei den dünnsten Schichten ($9\text{\AA}$ und $16\text{\AA}$) sind die beiden $n = 1$ -Volumenzustände bis auf einen diffusen Untergrund verschwunden. Die Oberflächenexzitonen sind dagegen deutlich zu erkennen. Erst bei $23\text{\AA}$ erscheinen die $n = 1$ aber auch schon die $n = 2$ Volumenexzitonen. Das erste Oberflächenexziton bei 11.7eV und das bei 13eV spalten auf und das breite Oberflächenexziton bei 11.9eV verschwindet in der Flanke des $n = 1$ Volumenzustandes. Die Auswertung dieser Schichtdickenabhängigkeit ist auf Abb. 4.15 zu sehen. Dabei wurde der Beitrag zur Verminderung der Transmission - $\Delta T \times \text{Halbwertsbreite}$ - in Abhängigkeit der Schichtdicke aufgetragen. Die Beiträge der aufgespaltenen Oberflächenexzitonen wurden addiert und der Untergrund unter den Oberflächenexzitonen abgezogen. Nach dieser Auswertung ist der Beitrag der Oberflächenexzitonen von $9\text{\AA}$ aufwärts von der Schichtdicke unabhängig, während der der Volumenexzitonen exponentiell zunimmt. Nimmt man die Ergebnisse von Xenon hinzu, so ergibt sich, daß in der ersten (oder höchstens den ersten beiden) Atomlagen Oberflächenexzitonen existieren können, dort aber keine Volumenexzitonen angeregt werden können. Die letzte Aussage ergibt sich aus der Extrapolation der Volumenkurven in Abb. 4.15.

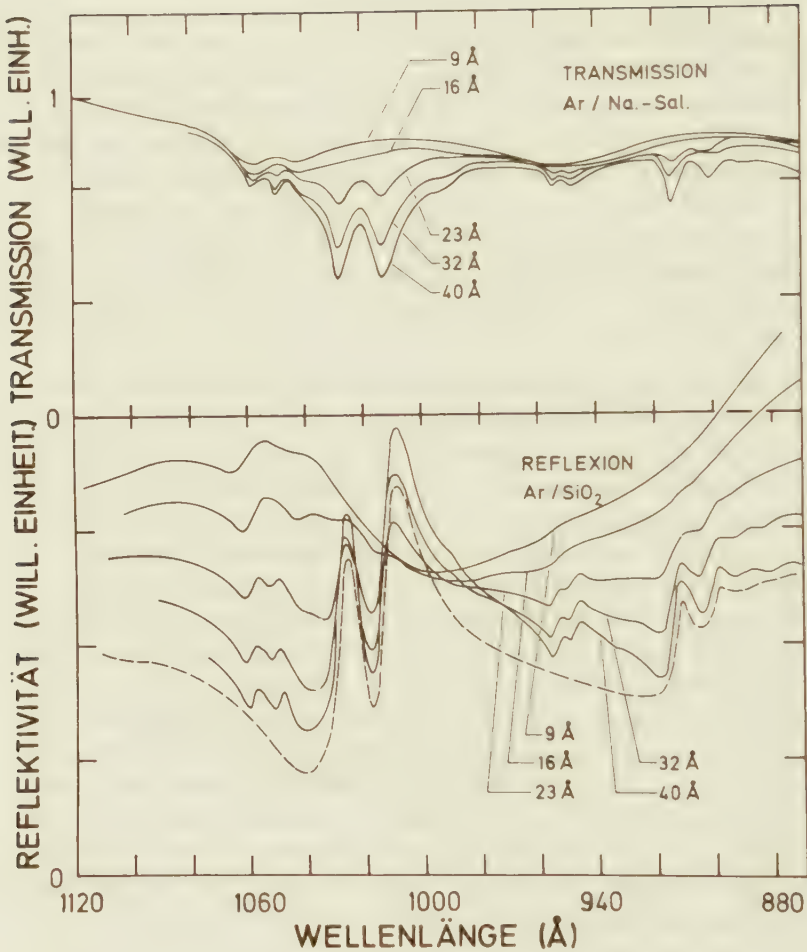


Abb. 4.13: Schichtdickenabhängigkeit der Transmission und Reflexion in den Exzitonen von Ar. Diese Originalmeßkurven sind nicht auf die Intensität des einfallenden Lichts normiert. Das Reflexionssignal entsteht durch eine Überlagerung des an der Vakuum-Argon und Argon-Quarz Grenzfläche reflektierten Lichts. Ein Spektrum ohne Oberflächenanregungen ist für $d = 40 \text{ Å}$ gestrichelt eingezeichnet (s. Punkt 3. dieses Kapitels).

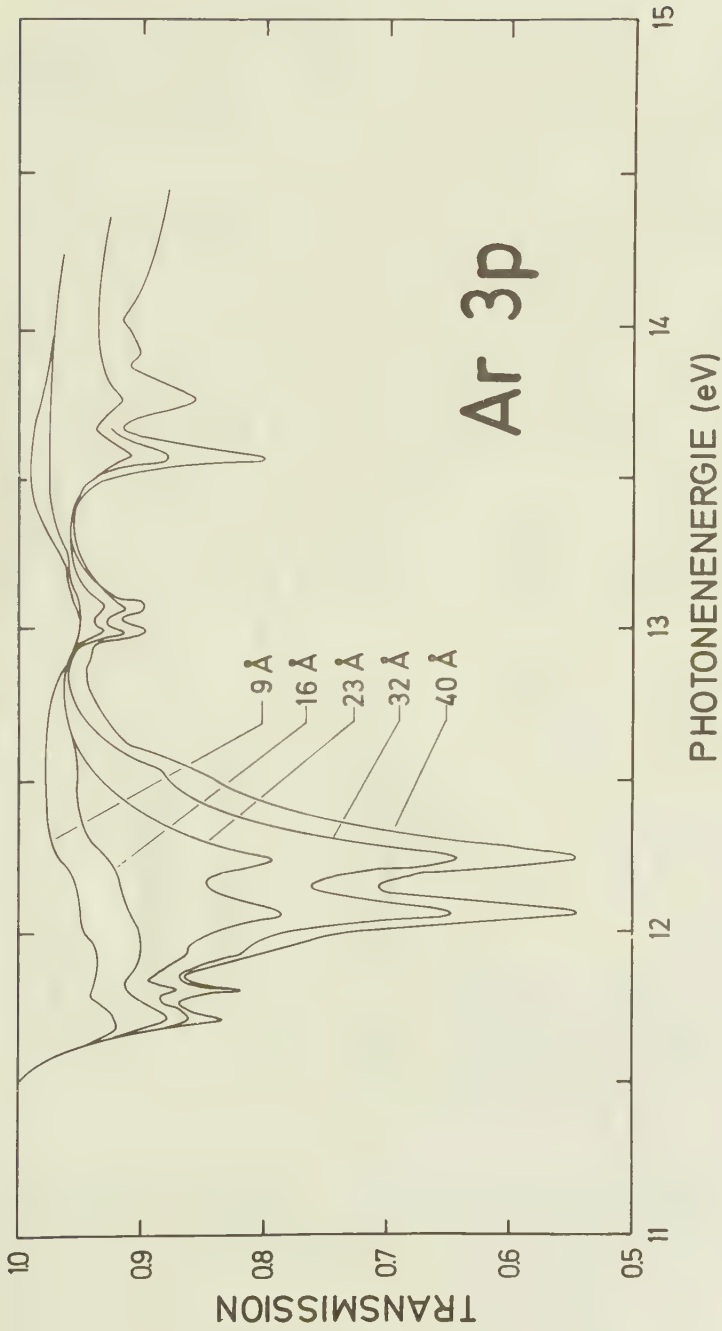


Abb. 4.14: Schichtdickenabhängigkeit der Transmission von festem Argon nach Auswertung der Daten von Abb. 4.13.

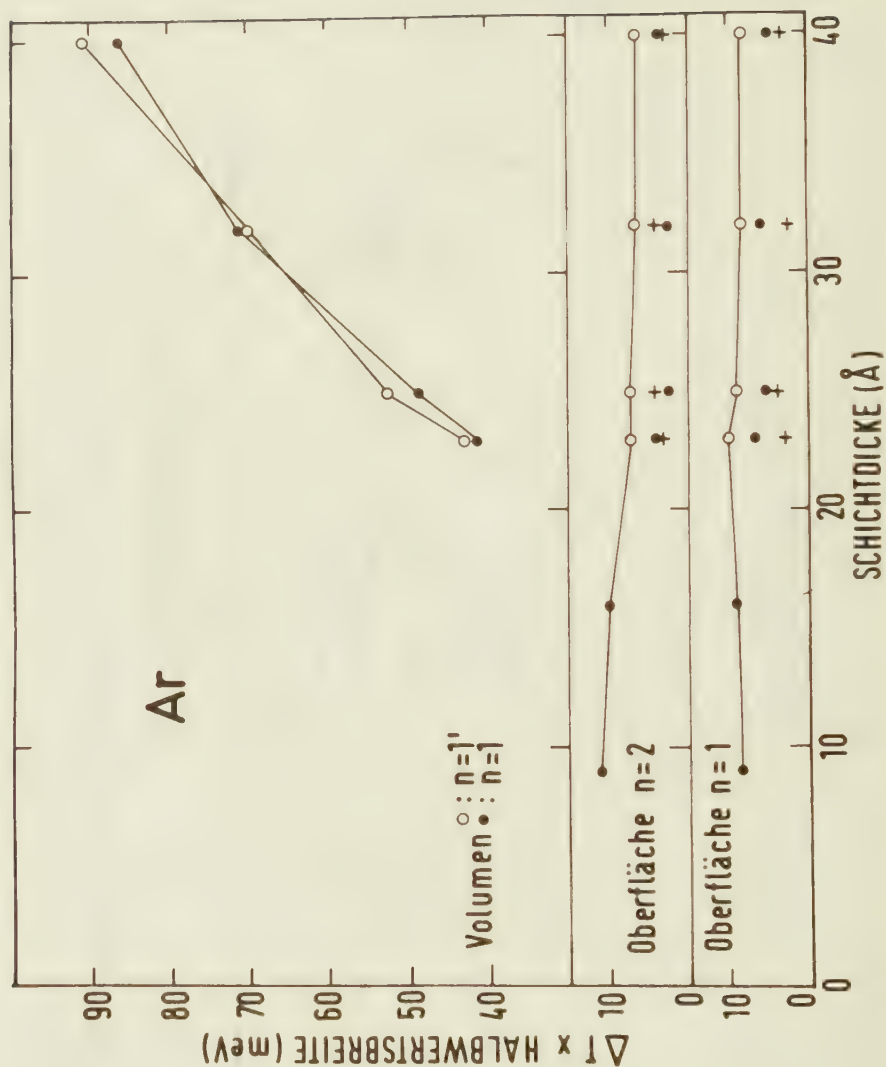


Abb. 4.15: Schichtdickenabhängigkeit der Transmission in den Volumenexzitonen $n = 1, 1'$ und in den Oberflächenexzitonen $n = 1$ ($E_1^0 = 11.709 \text{ eV}, 11.808 \text{ eV}$) und $n = 2$ ($E_2^0 = 12.987 \text{ eV}, 13.066 \text{ eV}$). ΔT ist die Differenz zwischen Transmission des Untergrundes und der im Exziton. Ab $23 \text{ \AA}$ spalten die Oberflächenexzitonen auf. Die Kreuze und vollen Kreise sind die Einzelbeiträge und die leeren Kreise die Summe für die beiden Anregungen.

3. Zusätzlich zu den Beobachtungen der Auswirkungen von Kontamination durch Restgas, wurden die Edelgasfilme gezielt mit anderen Edelgasen und Stickstoff bedeckt. Ein solches Bedeckungsexperiment wird in Abb. 4.16 mit Originalspektren am Beispiel von Argon demonstriert. Zuerst wurden das Reflexions- und Transmissionsspektrum simultan aufgenommen. Deutlich sind in beiden Spektren der $40\text{\AA}$ dicken Schicht die Oberflächenexzitonen zu erkennen. Dann wurde der Film mit ca. $30 - 50\text{\AA}$ Krypton bedeckt. Sowohl Reflexions- als auch Transmissionsspektren sind völlig frei von Oberflächenexzitonen. Abb. 4.17 zeigt dieses Bedeckungsexperiment noch einmal nach Reduktion der Originaldaten zum Absorptionsspektrum. Auf Abb. 4.18 ist das entsprechende Experiment mit Xenon als Deckschicht auf einem $25\text{\AA}$ dicken Argonfilm zu sehen. Wie Kr absorbiert auch Xe im Exzitonenbereich von Ar das Licht. Man findet dort die Interbandübergänge von Xe und Kr, die im Vergleich zu den Exzitonen nur breite Strukturen aufweisen. Deshalb führt die absorbierende Deckschicht zu einem nahezu konstanten Untergrund in Abb. 4.18. Wie bei Kr und Xe verschwinden die Oberflächenexzitonen von Argon auch bei Bedeckung mit N_2 .

Für Ar standen nur absorbierende Deckschichten zu Verfügung, da nur Ne in diesem Spektralbereich $11 - 14\text{eV}$ durchsichtig ist, bei der gewählten Versuchsanordnung der Kryostat aber nicht kalt genug wurde, um Ne zu verfestigen; für Kr und Xe konnte Ar als eine völlig transparente Deckschicht verwendet werden. Abb. 4.19 und 4.20 zeigen die Absorption von Kr-Filmen mit ca. $500\text{\AA}$ und ca. $700\text{\AA}$ Schichtdicke. Bei so dicken Schichten kann man nicht erwarten, eine richtige Kurvenform für die $n = 1$ -Exzitonen zu erhalten, da diese im Transmissionsspektrum längst in der Sättigung sind. Bei diesen beiden Bildern interessieren auch nicht die Volumenexzitonen, sondern die Zusatzstrukturen bei ca. $10, 10,7$ und 11 eV . Die beiden Kr-Proben wurden mit Ar bedeckt und sofort verschwanden die zusätzlichen Absorptionsmaxima. Um die Änderung zu demonstrieren ist jeweils der Quotient aus dem Spektrum mit Oberflächenexzitonen zu dem Spektrum ohne Oberflächenexzitonen eingezeichnet. Man findet zunächst 3 Oberflächenexzitonen - die ersten beiden im Abstand der Spin-Bahn-Aufspaltung von Kr, energetisch ca. 200meV unterhalb den entsprechenden $n = 1$ und $n = 1'$ Volumenexzitonen, und ein weiteres bei $11,03\text{eV}$,

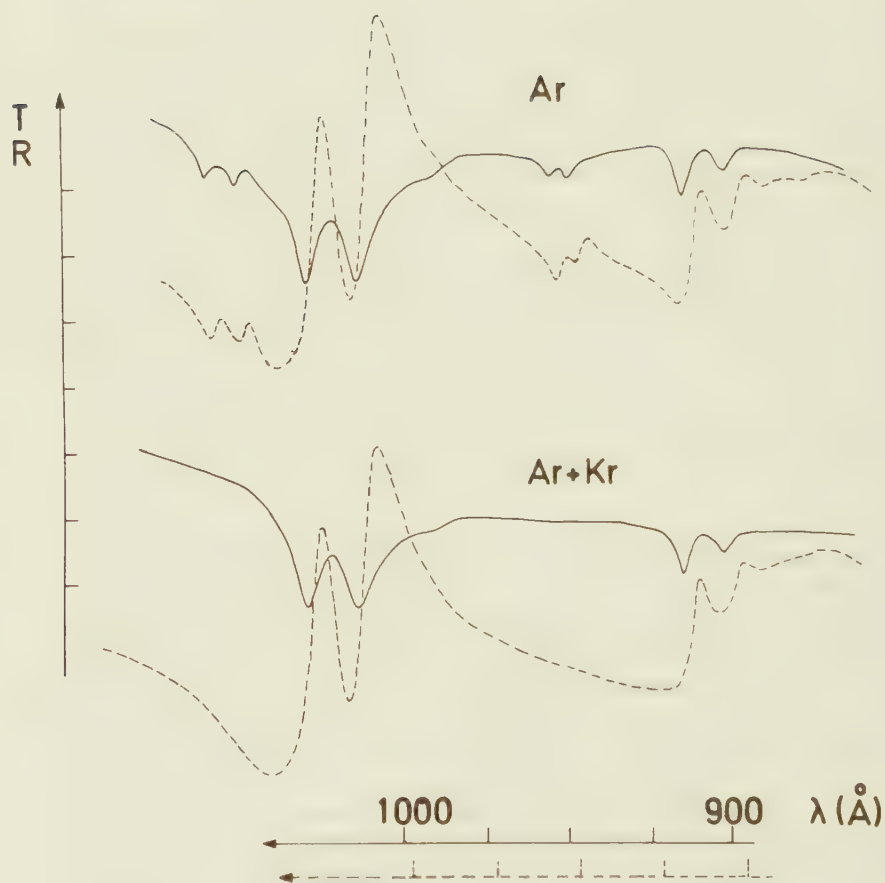


Abb. 4.16: Originalmeßkurven von einem Bedeckungsexperiment von Ar mit Kr. Oben: Transmission (durchgezogene Kurve) und Reflexion (gestrichelte Kurve) einer reinen Ar-Schicht ($d = 40 \text{ \AA}$). Unten: Nach Bedeckung mit ca. 30 - 50 $\text{\AA}$ Kr. Die Wellenlängenmaßstäbe der Reflexions- und Transmissionspektren sind - wie angezeichnet - gegeneinander verschoben, da die Kurven mit einem 2-Kanal-Schreiber aufgenommen wurden.

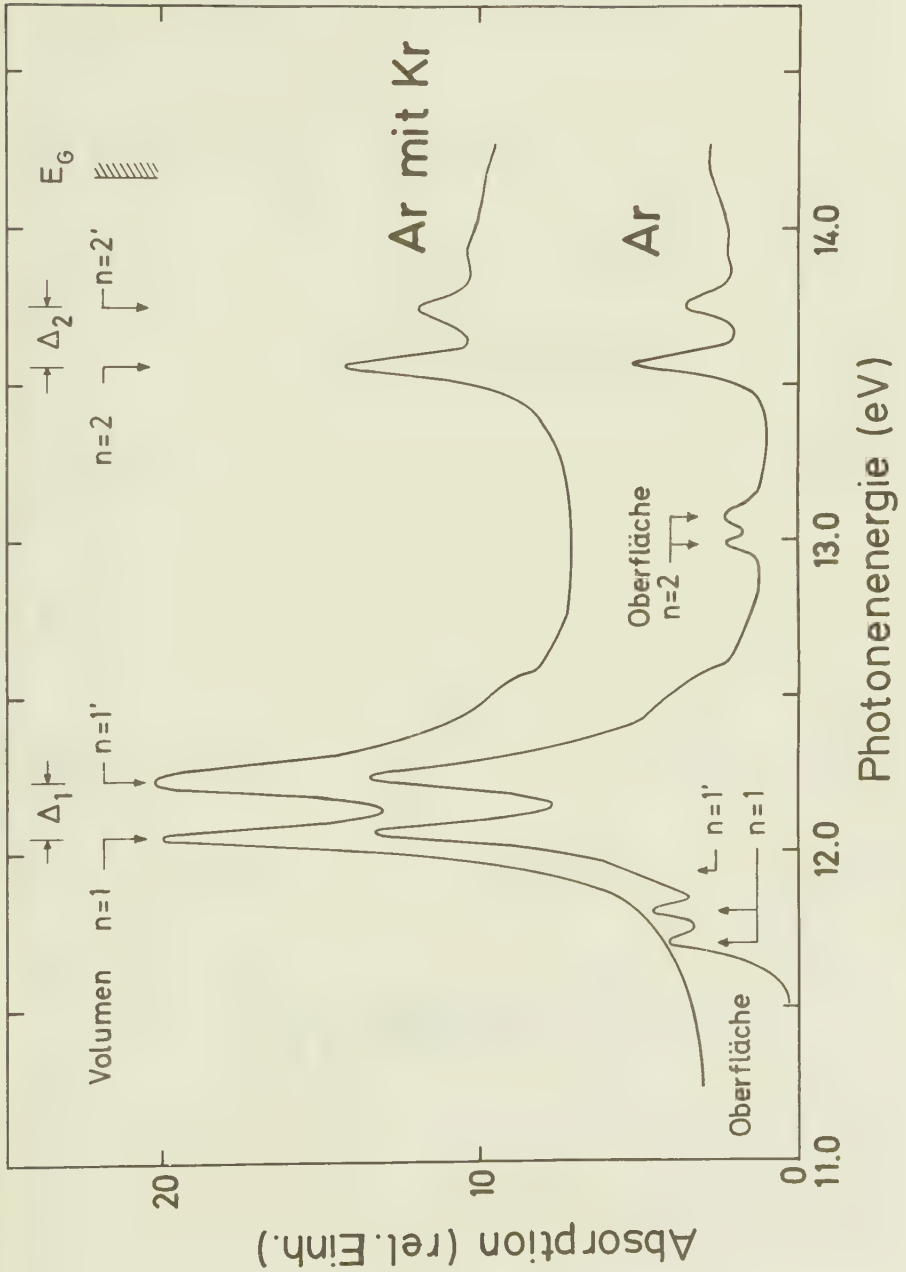


Abb. 4.17: Absorptionsspektrum von einer 40 Å dicken Argonschicht ohne und mit Kryptondeckschicht.

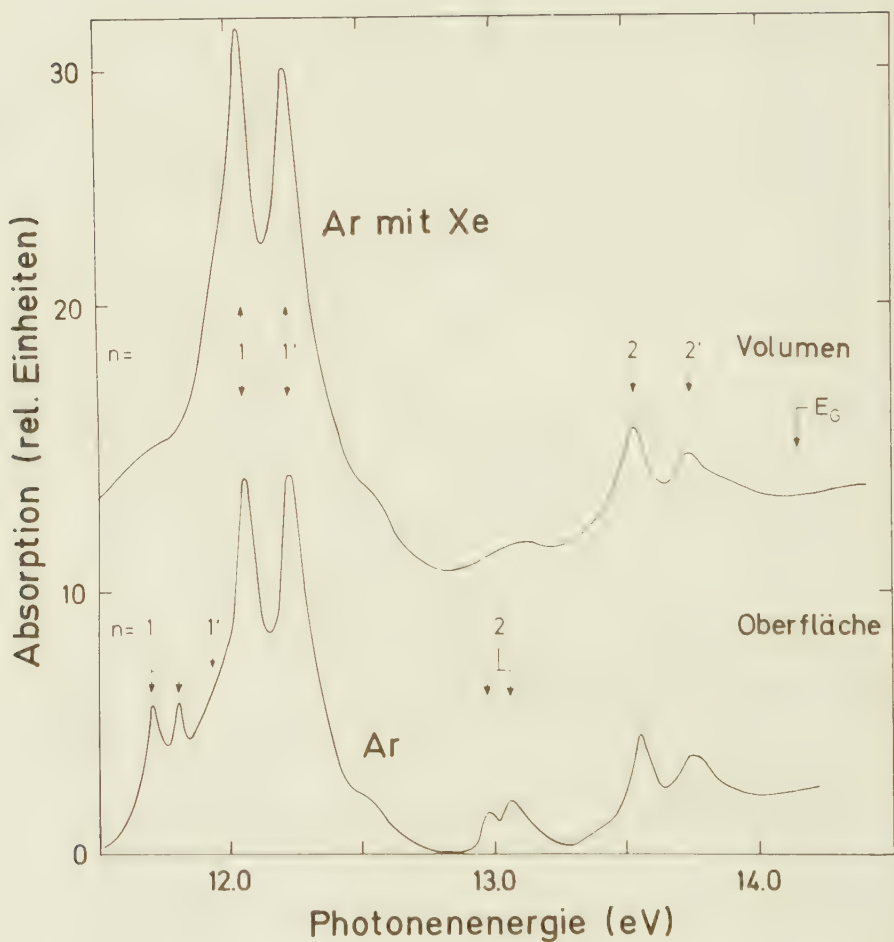


Abb. 4.18: Bedeckungsexperiment an einer 25 Å dicken Argonprobe mit Xenon.

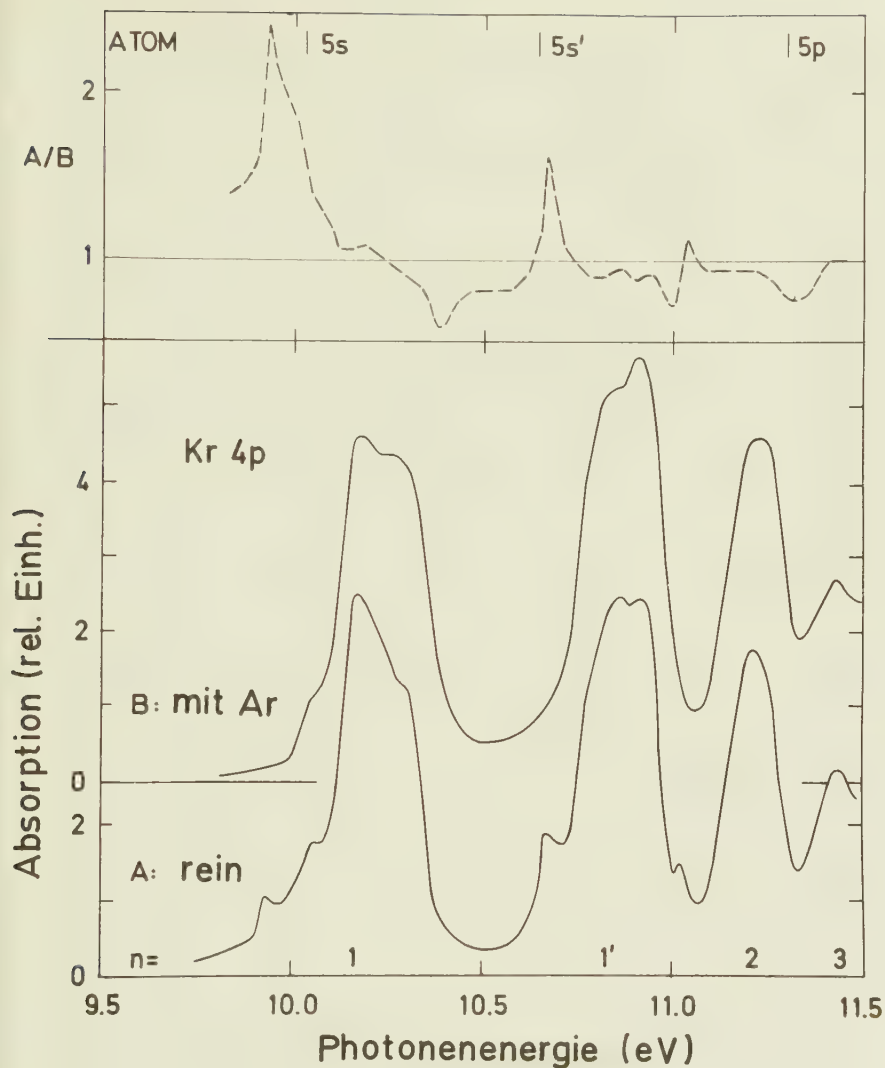


Abb. 4.19: Eine etwa 500 Å dicke Kryptonprobe ohne (A) und mit (B) Argon-Deckschicht. Die Volumenexzitonen sind mit ihren Hauptquantenzahlen n bezeichnet. Die Oberflächenexzitonen werden bei der Quotientenbildung A/B deutlicher sichtbar. Zum Vergleich sind die Anregungsenergien für die Resonanzlinien $4p \rightarrow 5s$, $5s'$ und der dipolverbotene Übergang $4p \rightarrow 5p$ eingezeichnet (s. Kap. 4.4.5).

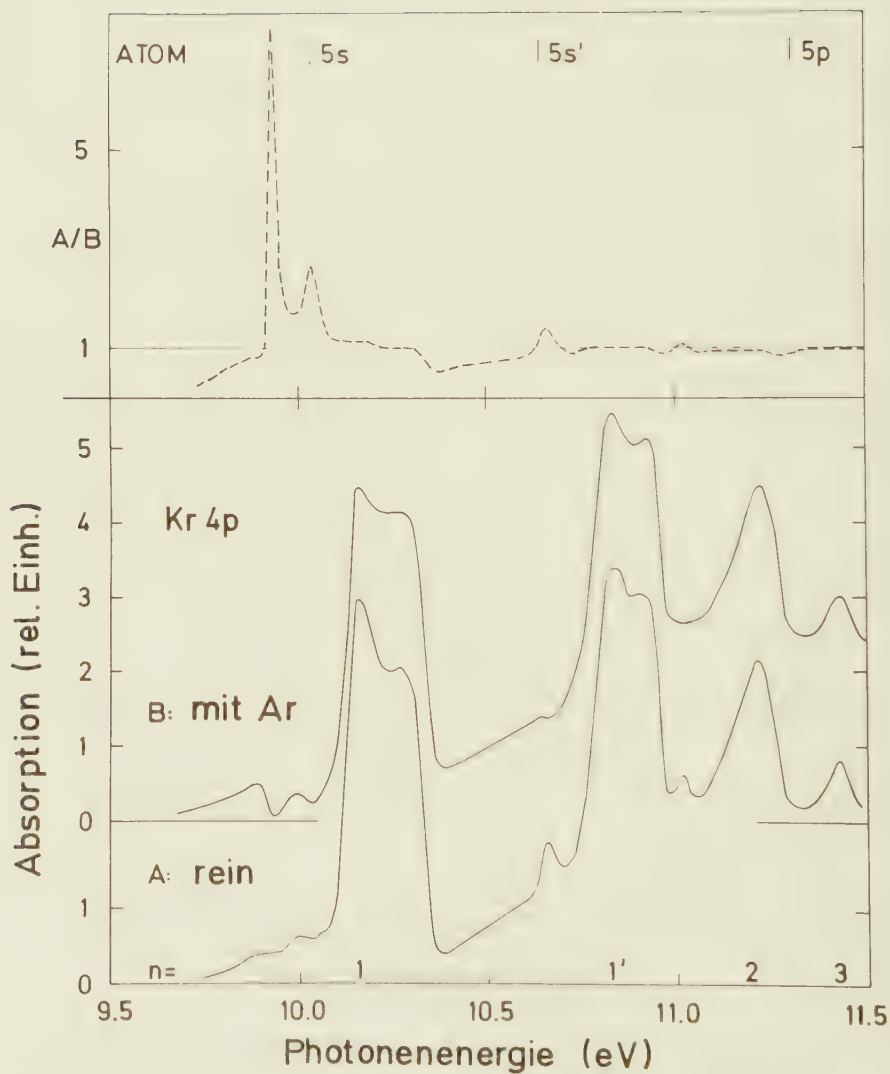


Abb. 4.20: Wie Abb. 14.19. Die Schichtdicke des Kr-Films betrug hier etwa 700 Å.

das offensichtlich auf das $n = 2$ Volumenexziton zurückzuführen ist. Das $n = 1$ Oberflächenexziton spaltet bei sehr dicken Schichten auf.

Auch bei Xenon steht mit Ar eine transparente Deckschicht zur Verfügung. Abb. 4.21 zeigt die Absorption eines $27\text{\AA}$ dicken Xenonfilms bei 20K (durchgezogene Kurve). Das Oberflächenexziton liegt bei 8.2eV und das Volumenexziton bei 8.3eV. Wird auf die Probe eine dünne ($\sim 10\text{-}20\text{\AA}$) Ar-Deckschicht aufgefroren, ergibt sich das dünne gestrichelte Spektrum. Das Volumenexziton ist zu höheren Energien verschoben und das Oberflächenexziton ist völlig verschwunden.

Im Falle von Xenon kann der Bedeckungseffekt sogar rückgängig gemacht werden. Die mit Ar bedeckte Probe in Abb. 4.21 wird auf etwa 35K hochgeheizt. Dabei dampft die Ar-Deckschicht von der Probe ab, weil der Sublimationspunkt von Argon bei ca. 25K liegt, während Xenon bis ca. 45K fest bleibt. Die bei 35K gemessene, dick gestrichelte Transmissionskurve zeigt eindeutig wieder das Oberflächenexziton d. h., wird die Deckschicht entfernt, so erhält man wieder das Spektrum, das vor der Bedeckung mit Ar aufgenommen wurde.

4. Bei allen Bedeckungsexperimenten werden die Oberflächenexzitonen der Deckschicht beobachtet. Friert man z. B. auf einen Xenonfilm eine Argonschicht auf, so verschwindet das Xenon-Oberflächenexziton bei 8.2eV, dafür tauchen die Oberflächenexzitonen des Ar bei ca. 11.8 und 13eV auf, d. h. es werden die Oberflächenexzitonen der Schicht beobachtet, die eine Grenzfläche zum Vakuum besitzt.
5. Die Summe der Oszillatorstärken von Volumen- und Oberflächenexziton ist konstant. Dies ist auf Abb. 4.22 am Beispiel von Xe demonstriert. Es wird noch einmal der Xenonfilm ohne und mit Ar-Deckschicht gezeigt. Nach Bedeckung ist das Volumenexziton breiter und höher. Das Integral über die gestrichelte Kurve ist gleich groß wie das über die durchgezogene Kurve, d. h. die Oszillatorstärke des Oberflächenexzitons wird zur Volumenoszillatorstärke, wenn die Schicht bedeckt wird.

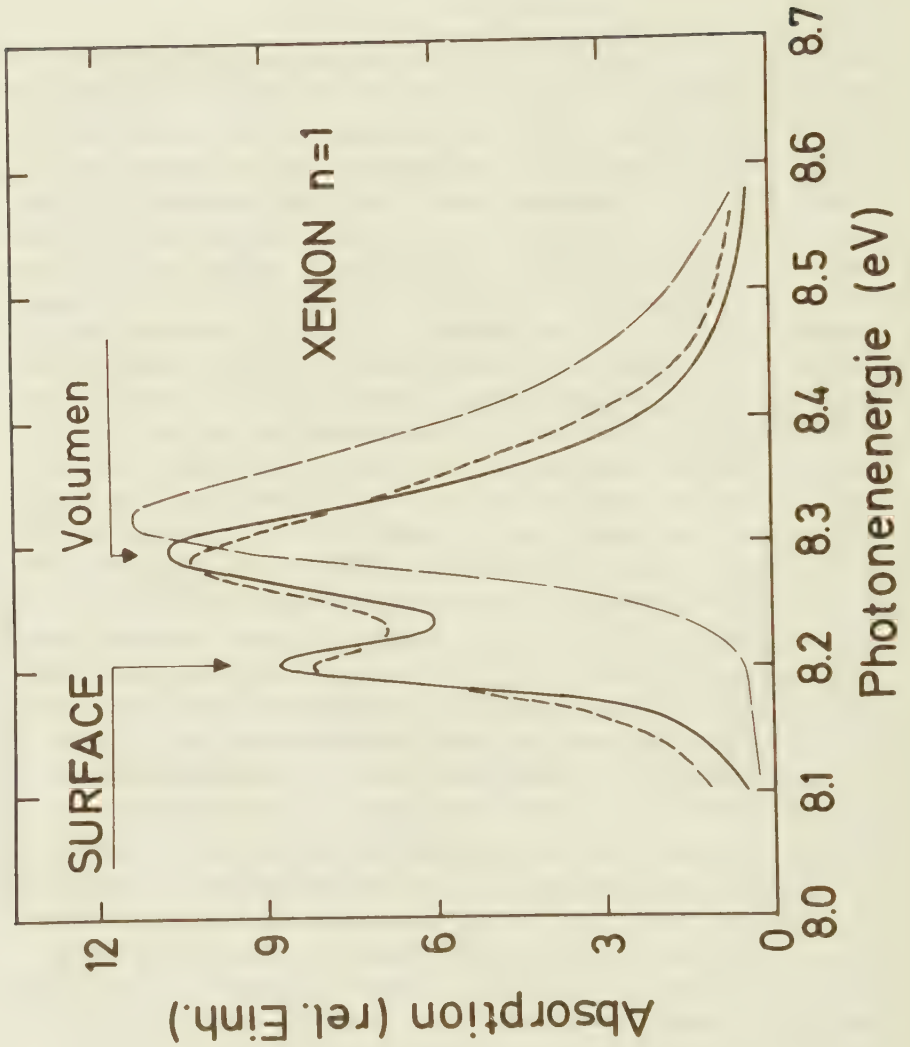


Abb. 4.21: Bedeckungsexperiment an einer $27 \text{ \AA}$ dicken Xe-Probe.
 —: reine Oberfläche, — —: nach Bedeckung mit Ar, - - - -: nach Erwärmen der Ar/Xe-Doppelschicht auf 35 K.

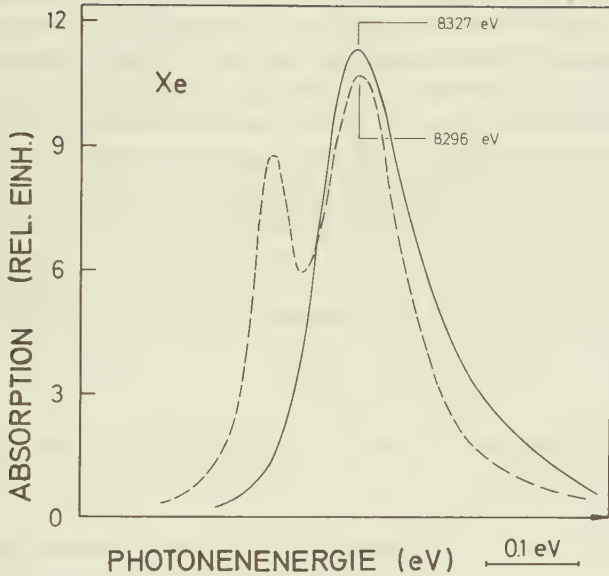


Abb. 4.22: Das erste Xe-Exziton mit (durchgezogene Kurve) und ohne (gestrichelt) Ar-Deckschicht. Die Maxima sind übereinander gelegt. Die Flächen unter den Kurven stimmen bis auf 5 % überein.

4.4 Diskussion der Oberflächenexzitonen

Der experimentelle Befund, daß in den festen Edelgasen Oberflächenexzitonen existieren, soll in diesem Kapitel im Rahmen verschiedener Modellvorstellungen diskutiert werden. Prinzipiell kann man dabei von zwei verschiedenen Standpunkten ausgehen.

Erstens, die Oberflächenexzitonen sind elektronische Zustände, die ausgehend von einer Oberflächenbandstruktur und -Energielücke, mit einem Wannier-, Frenkel- oder intermediären Modell beschrieben werden müssen. Die zweite Möglichkeit ist, die Oberflächenexzitonen können den bekannten Volumenexzitonen zugeordnet werden und die Energieverschiebungen und Aufspaltungen der Oberflächenexzitonen können durch die an der Oberfläche veränderten Parameter wie z. B. die geänderte Abschirmung zwischen Elektron und Loch verstanden werden.

Bevor diese Modelle diskutiert werden, soll noch einmal klargestellt werden, was erklärt werden muß:

1. Die Energieverschiebung der Oberflächenexzitonen zu kleinen Anregungsenergien im Vergleich zu den Volumenexzitonen.
2. Die Aufspaltung der Oberflächenexzitonen.
3. Die beobachteten Oszillatorstärken.

In Tabelle 4.7 ist zusammengefaßt, welche Oberflächenexzitonen gefunden wurden und welche davon aufspalten.

Tabelle 4.7: Beobachtete Oberflächenexzitonen (+) und Aufspaltungen (*)

	Ar	Kr	Xe
n = 1	+ *	+ *	+
n = 1'	+	+	
n = 2	+ *	+	

Es gibt bisher nur wenige Veröffentlichungen zu Oberflächenexzitonen. Die meisten experimentellen und theoretischen Arbeiten wurden für Molekülkristalle wie z. B. Anthrazen durchgeführt (P 74, PT 76, S 69, HK 74). Bei diesen Substanzen werden die Exzitonen als stark lokalisierte Frenkelexzitonen betrachtet. Ausgehend von der Anregung eines freien Moleküls kann man ihre Anregungsenergien im schwachen Einfluß

benachbarter Gitterebenen und Nachbarn berechnen. Zwar können die festen Edelgase wegen ihrer van der Waals-Bindung als einfachste Molekulkristalle betrachtet werden und die energetische Nachbarschaft der $n = 1,1'$ -Volumenexzitonen zu den entsprechenden Gasanregungen legt eine Deutung als Frenkelexzitonen nahe, jedoch findet man gerade bei den festen Edelgasen für $n \geq 2$ Serien, die ausschließlich im Wannierbild verstanden werden können.

Auch die in dem Isolator MgO bzw. in Halbleitern gefundenen Oberflächenexzitonen unterscheiden sich von denen in festen Edelgasen. Bei dem Ionenkristall MgO treten an der Oberfläche starke ($\sim 10^8$ V/cm) elektrische Felder auf; der Starkeffekt verschiebt die Volumenexzitonen und spaltet sie auf (HDZ 76). Bei Halbleitern wurden zwei verschiedene Arten von Oberflächenexzitonen gefunden: Einmal lokalisierte Zustände, die an die unabgesättigten Bindungen an der Oberfläche (dangling bonds) gekoppelt sind (LA 75, GE 75), und zum anderen Oberflächen-Wellen, die sogenannten Exziton-Polaritonen (LF 76). Bei PbI_2 wurden Exzitonen gefunden, die an Oberflächen, aber auch an Grenzflächen zu NaCl auftreten (MMRT 75).

4.4.1 Makroskopisches Modell (Exziton-Polariton)

Exziton-Polaritonen sind Quasiteilchen, die man erhält, wenn ein Exziton und ein Photon mit gleichem Wellenvektor K gekoppelt werden. Zu Oberflächen-Exziton-Polaritonen gibt es mehrere neuere Arbeiten (MO 69, MM 73, M 74, R 75, PZ 75), die insbesondere die Dispersionskurven der Polaritonen ausrechnen. Experimentell wurden vor kurzem Oberflächen-Exziton-Polaritonen mit der ATR-Methode (O 68) in ZnO nachgewiesen (LF 76).

Bei der Beschreibung der Polaritonen wird von einem makroskopischen Bild ausgegangen: eine elektromagnetische Welle läuft entlang der Oberfläche eines homogenen Dielektrikums, das durch seine Dielektrizitätskonstante $\epsilon(\omega, K)$ charakterisiert wird. Die räumliche Dispersion (ϵ hängt von K ab) erfordert bei der Lösung der Maxwell'schen Gleichungen zu den üblichen Stetigkeitsforderungen für das elektrische und magnetische Feld an der Oberfläche zusätzliche Randbedingungen (HT 63, AG 66). Um diese ABC's ("additional boundary conditions") ist eine Kontroverse in der Literatur zu verfolgen (ZBB 72, AY 73, APW 71, MM 73); es geht dabei um die Frage, ob die zusätzliche Randbedingung aus mikroskopischen Eigenschaften - also letztlich der Wellenfunktion des Exzitons - oder aus makroskopischen Größen - aus den Feldern mit den Maxwell'schen Gleichungen - gewonnen werden müssen.

Es soll nun diskutiert werden, ob die Oberflächenexzitonen in festen Edelgasen als Oberflächenexziton-Polaritonen verstanden werden können. Drei Punkte schließen diese Interpretation aus:

1. Oberflächenexziton-Polaritonen können nur unter p-Polarisation angeregt werden (R 75). Zwar wurden die Experimente an Ar, Kr und Xe in p-Polarisation durchgeführt, allerdings unter einem sehr kleinen Winkel (7.5°) gegen die Probennormale. Eine Überprüfung der Ergebnisse an Xe zeigte, daß auch bei senkrechtem Lichteinfall die Oberflächenexzitonen angeregt werden können (s. Kapitel 4.1).
2. Die Oberflächenwellen sind makroskopischer Natur: Sie laufen entlang den Oberflächen und haben senkrecht zu ihr einen exponentiellen Abfall der Amplitude mit Eindringtiefen in der Größenordnung $100\text{\AA}$ - $1\mu\text{m}$. Dagegen sind die Oberflächenexzitonen auf die erste Gitterebene lokalisiert, wie in Kapitel 4.3.1.4 gezeigt wird.

3. Oberflächenexziton-Polaritonen konnten nur im negativen Bereich der Dielektrizitätskonstanten $\epsilon_1 < 0$ beobachtet werden, oder anders ausgedrückt, Oberflächenexziton-Polaritonen können unter Vernachlässigung der Dämpfung nur zwischen transversaler und longitudinaler Anregungsfrequenz des Volumenexzitons angeregt werden (R 75). Mit Licht werden transversale Exzitonen erzeugt, die longitudinalen Frequenzen liegen etwa 0.2 bis 0.5 eV* für Ar ($n = 1'$) zu höheren Energien verschoben (S 76). Die Oberflächenexzitonen der festen Edelgase sind aber gegenüber dem transversalen Volumenexziton zu niedrigeren Photonenenergien verschoben (s. Tabelle 4.6), fallen also auf keinen Fall in den Bereich zwischen longitudinaler und transversaler Anregungsfrequenz.

Das Modell der Oberflächenpolaritonen ist für die vorliegenden Oberflächenexzitonen nicht adäquat. Damit soll aber nicht gesagt werden, daß Oberflächenwellen in den festen Edelgasen keine Rolle spielen: Man findet im bewußten Bereich $\epsilon < 0$ bei Argon (HKSSS 74), Kr (HKSSS 70) und Xe (Sa 76) tiefe Einschnitte im Reflexionsspektrum, die vielleicht mit der Polaritonentheorie verstanden werden können.

*: aus den beiden Nulldurchgängen von ϵ_1 . Der Vergleich optische Anregung - Elektronenenergieverlustmessung ergibt 0.2 bis 0.3 eV (S 76).

4.4.2 Triplettexzitonen

Nimmt man an, daß die Störung der Kristallsymmetrie durch die Oberfläche ausreicht, das Dipolverbot für die Triplettexzitonen $J = 0$ und $J = 2$ im Volumen an der Oberfläche zu lockern, so hätte man damit eine Möglichkeit, zwei der neuen Oberflächenanregungen zu verstehen. In Kapitel 4.2.3 wurde die Austauschwechselwirkung für die Argon $n = 1$ Volumenexzitonen ausführlich diskutiert und damit die Lage der Triplettexzitonen festgelegt wie das in Abb. 4.7 gezeigt ist. Der Abstand des $J = 2$ -Exzitons zu dem erlaubten $n = 1$ ist aber mit 11 meV rund 10mal kleiner als die Energiedifferenz des ersten Oberflächenexzitons zum $n = 1$ -Volumenexziton. Damit scheidet diese Interpretation aus.

4.4.3 Zweidimensionale Wannierexzitonen

Wie in Kapitel 4.3.1.4 gezeigt wurde, kann man den Oberflächenexzitonen eine "Eindringtiefe" von ca. einer Gitterebene zuordnen. Deshalb taucht die Frage auf, ob es sich bei den Oberflächenexzitonen um zweidimensionale Exzitonen handelt, wie sie von Lederman und Dow theoretisch behandelt wurden (LD 76). Bei zweidimensionalen Wannierexzitonen geht die Serienformel für den dreidimensionalen Fall

$$E_n = E_G - \frac{B}{n^2}$$

über in

$$E_n = E_G - \frac{B}{(n-1/2)^2} .$$

E_n ist dabei die Lage des Serienmitglieds mit der Hauptquantenzahl n , E_G die Bandlücke und B die Bindungsenergie. Entsprechend nimmt die Oszillatorstärke nicht wie im dreidimensionalen Fall $\sim \frac{1}{n}$ sondern $\sim \frac{1}{(n-1/2)^3}$ ab. Nimmt man als Beispiel Ar, so ergibt sich, wenn die Bandlücke an der Oberfläche konstant bleibt, mit den Oberflächenexzitonen bei 13eV ($n = 2$) für das $n = 1$ -Mitglied eine Anregungsenergie von 3.7eV statt ca. 11.8eV. Auch das Verhältnis der Oszillatorstärken spricht gegen zweidimensionale Wannierexzitonen: Es wird ein Verhältnis zwischen $n = 1$ und $n = 2$ von 27 : 1 erwartet, man beobachtet jedoch (s. Abb. 4.15) etwa 1 : 1. Auch die Aufspaltung der Oberflächenexzitonen ist in diesem Modell nicht zu verstehen. Die Gründe, daß die Oberflächenexzitonen nicht in einem zweidimensionalen Wanniermodell beschrieben werden können, liegen auf der Hand:

1. Es ist keineswegs sicher, daß die Oberflächenexzitonen Wannierzustände sind; es spricht vielmehr einiges dafür, daß es sich um stark lokalisierte Frenkelexzitonen handelt (s. Kapitel 4.4.5).
2. Die Wechselwirkung mit den Gitterebenen senkrecht zur Oberfläche ist nicht zu vernachlässigen; es handelt sich also nicht um Exzitonen in einem zweidimensionalen Raum, sondern auf der Oberfläche eines halbumendlichen Festkörpers.

4.4.4 Vergleich mit den Volumenexzitonen

In den Kapiteln 4.2 ist diskutiert worden, wodurch die Energielagen der Exzitonen bestimmt werden. Es hat sich dabei gezeigt, daß die $n \geq 2$ -Exzitonen mit einer Wannierserie $E_n = E_G - \frac{E}{n^2}$ mit der Bindungsenergie B beschrieben werden können, während die $n = 1$ -Exzitonen von dieser Serienformel abweichen. Es soll nun versucht werden, die Verschiebung der Oberflächenexzitonen zu kleineren Photonenenergien im Vergleich zu den Volumenexzitonen an Hand der geänderten Parameter an der Oberfläche plausibel zu machen.

4.4.4.1 Die $n = 2$ -Oberflächenexzitonen

Für Kr und Ar wurden Oberflächenexzitonen gefunden, die etwa 0.2 eV bzw. 0.5 eV vor den $n = 2$ -Volumenexzitonen liegen. Die Volumenzustände werden mit der Wannierformel beschrieben; ihre Bindungsenergie ist $\sim \frac{\mu}{\epsilon_0} 2$. Ihre Wannieradien sind mit $7\text{\AA}$ (Ar) und $10\text{\AA}$ (Kr) größer als die Abstände nächster Nachbarn. Deshalb kann die Dielektrizitätskonstante ϵ_0 benutzt werden. Rechnungen mit den Modellen von Haken (H 56, Ha 58) Fowler (F 66) und Hermanson (H 66) bestätigen diese Behauptung. Vernachlässigt man Änderungen der Bandlücke E_G und effektiven Exzitonenmasse μ an der Oberfläche, so ist die Abschirmung ϵ_0 , die wegen der geringeren Anzahl nächster Nachbarn an der Oberfläche vermindert wird, verantwortlich für die Energieverschiebung der $n = 2$ -Exzitonen an der Oberfläche. Um ein Maß für die Größenordnung der Änderung der Bindungsenergie zu bekommen, wird grob vereinfacht angenommen, daß die Abschirmung an der Oberfläche genau zwischen der des Volumens ϵ_0 und dem Wert im Vakuum 1 liegt:

$$\epsilon_{\text{Oberfläche}} = \frac{1}{2} (1 + \epsilon_0) .$$

Damit ergibt sich eine Verschiebung für $n = 2$ von Ar von 0.3 eV, während 0.5 - 0.6 eV beobachtet werden. Besser ist die Übereinstimmung für das größere Krypton $n = 2$ -Exziton, wo einem berechneten Wert von 0.27 eV die gemessene Verschiebung von 0.24 eV gegenübersteht. Es ist überraschend, daß dieses einfache Modell so nahe den experimentellen Verschiebungen kommt. Es gibt jedoch bei Ar zwei Punkte, die in ein so vereinfachtes Wannierbild nicht passen:

1. Die Aufspaltung des $n = 2$ -Oberflächenexzitons, die mit 0.08 eV nur etwa halb so groß wie die Spin-Bahn-Aufspaltung der besetzten Valenzniveaus ist.

2. Das Fehlen des $n = 2'$ -Oberflächenexzitons. Es müßte bei ca. 13.2 eV liegen, in einem Bereich mit sehr kleiner Absorption, d. h. es müßte dort auch zu finden sein.

4.4.4.2 Die $n = 1$ -Oberflächenexzitonen

Die $n = 1$ -Volumenexzitonen können nicht mehr im einfachen Wannierbild verstanden werden (s. Kapitel 4.2.2). Eine Diskussion der ersten Oberflächenexzitonen kann deshalb, wenn sie in Form eines Vergleichs mit den Volumenexzitonen geführt wird, nicht einfach wie bei den $n = 2$ -Exzitonen von einer Änderung der Abschirmung an der Oberfläche ausgehen. Der Grund ist, daß für Exzitonen mit kleinen Radien die statische Dielektrizitätskonstante ersetzt werden muß durch eine räumlich dispersive Dielektrizitätskonstante $\epsilon(r)$, wobei r der Exzitonradius ist. Für dieses $\epsilon(r)$ gibt es mehrere theoretische Modelle (H 56, K 57, H 58, MAN 62, AOM 62, F 66, H 66, F 69), die einen exponentiellen Anstieg für $\epsilon(r)$ von 1 für $r = 0$ bis zur statischen Dielektrizitätskonstante ϵ_0 für $r \rightarrow \infty$ vorhersagen. Allerdings bricht die Näherung, die bei den Modellen für $\epsilon(r)$ verwendet wird, für Radien in der Größenordnung des Bohrschen Radius ($0.5 \text{ \AA}$) zusammen. Wie Abb. 4.23 zeigt, erreicht die Abschirmung für den Radius der $n = 1$ -Exzitonen schon nahezu den Wert der statischen Dielektrizitätskonstanten. Diesem Ergebnis widersprechen Andreoni et al. (AAB 75) mit dem Argument, daß der Überlapp der Wannierfunktionen des Loches im Valenzband von Ar mit den entsprechenden Leitungsbandfunktionen so groß ist, daß die Coulombwechselwirkung ohne Abschirmung berechnet werden muß (eine andere Situation ergibt sich für die Austauschintegrale). Und tatsächlich liefern die Rechnungen für $\epsilon = 1$ hervorragende Übereinstimmung mit den experimentellen Bindungsenergien (s. Tabelle 4.4).

Zwar ist die Stärke der Abschirmung - wie eben geschildert - für die $n = 1$ -Exzitonen umstritten, trotzdem sind in Tabelle 4.8 die Erhöhungen der Bindungsenergien aufgelistet, wenn man - wie im vorangegangenen Kapitel - annimmt, daß an der Oberfläche ϵ_0 zu ersetzen ist durch $\epsilon = \frac{1}{2} (1 + \epsilon_0)$ und die Bindungsenergien proportional zu $\frac{1}{\epsilon^2}$ sind. Die Bindungsenergie der Volumenexzitonen ergibt sich als Energiedifferenz $E_B = E_G - E_{n=1}$, wobei E_G die Bandlücke und $E_{n=1}$ die Anregungsenergie des $n = 1$ -Exzitons ist.

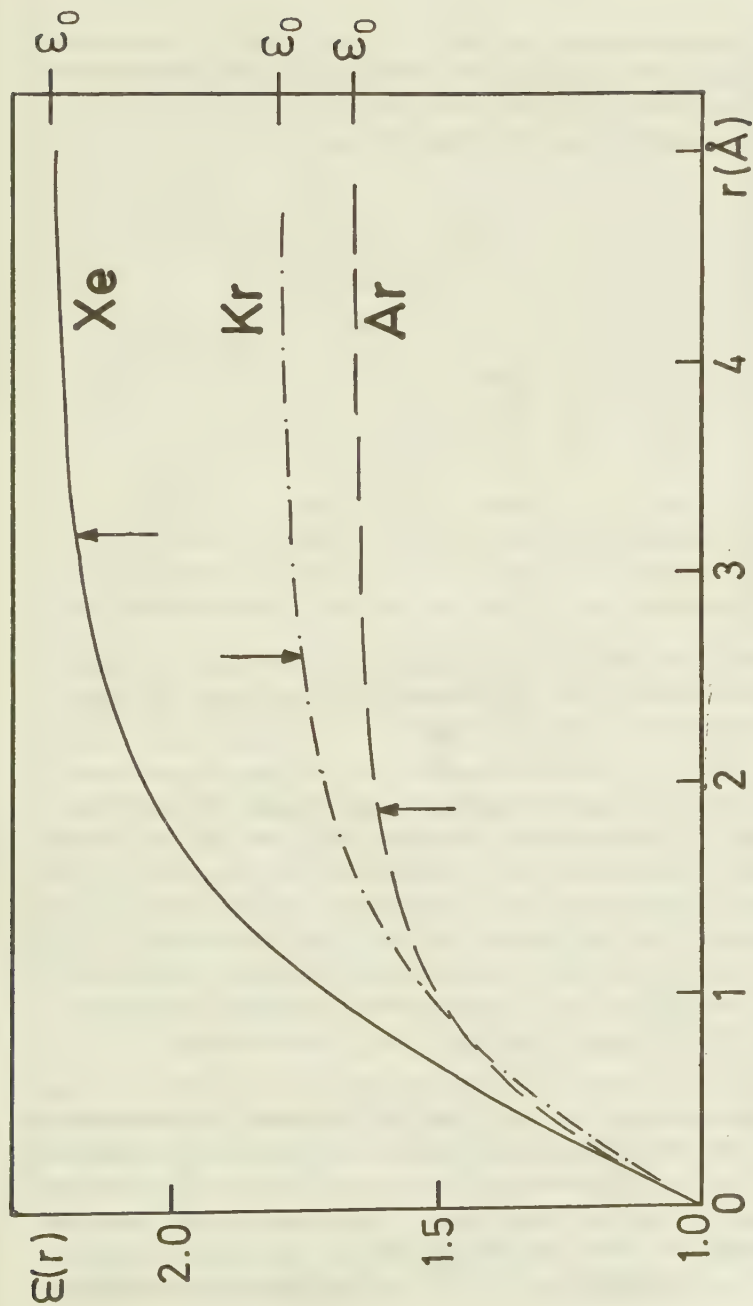


Abb. 4.23: Änderung der Abschirmung ϵ mit dem Exzitonenradius r nach Ref. (Ha 58). ϵ_0 ist die statische Dielektrizitätskonstante. Pfeile geben die Radien der $n = 1$ -Exzitonen an.

Tabelle 4.8: Bindungsenergien E_B der $n = 1$ -Exzitonen (s. Tabelle 4.2), Verschiebung ΔE_B der Bindungsenergien bei veränderter Abschirmung und Energieabstand ΔE_{EXP} der Oberflächenexzitonen zu den Volumenexzitonen.

	E_B (eV)	ΔE_B (eV)	ΔE_{EXP} (eV)	ϵ_0
Ar $n = 1$	2.096	1.900	0.350 0.251	1.66
$n = 1'$	2.089	1.894	0.31	
Kr $n = 1$	1.439	1.014	0.238 0.105	1.88
$n = 1'$	1.445	1.018	0.179	
Xe $n = 1$	0.96	0.86	0.16	2.23

Wie der Vergleich der Spalten ΔE_B und ΔE_{EXP} in Tabelle 4.8 zeigt, kommt eine Interpretation der $n = 1$ -Oberflächenexzitonen mit einer verminderten Abschirmung nicht in Frage.

Will man also die $n = 1$ -Oberflächenexzitonen mit den entsprechenden im Volumen vergleichen, muß man zunächst untersuchen, wodurch die Energielagen der Volumenexzitonen bestimmt sind. Das ist in Kapitel 4.2.2 geschehen. Die Beschreibung mit Pseudopotentialen ergibt 3 "central cell"-Korrekturen für die $n = 1$ -Exzitonen: Die Änderung der Abschirmung gegenüber der statischen Dielektrizitätskonstanten, den Einfluß der Bandstruktur und die Orthogonalitätskorrektur. Inwieweit die Oberfläche des Kristalls die Balance zwischen den drei Korrekturen stört, ist ohne detaillierte Rechnungen nicht vorauszusagen.

Dagegen kann mit den neuen Rechnungen für Ar von Andreoni et al. (AAB 75) die Verschiebung der Exzitonen zu kleineren Photonenenergien an der Oberfläche plausibel gemacht werden. Auf Abb. 4.24 werden die Radialanteile der Wellenfunktion des $n = 1$ -Exzitons mit dem entsprechenden Endzustand $4s$ im Atom verglichen. Die $3p$ -Wellenfunktionen des Ausgangszustandes sind für Atom und Festkörper sehr ähnlich (AAB 75). Dagegen wird beim Übergang vom Atom zum Festkörper die $4s$ -Wellenfunk-

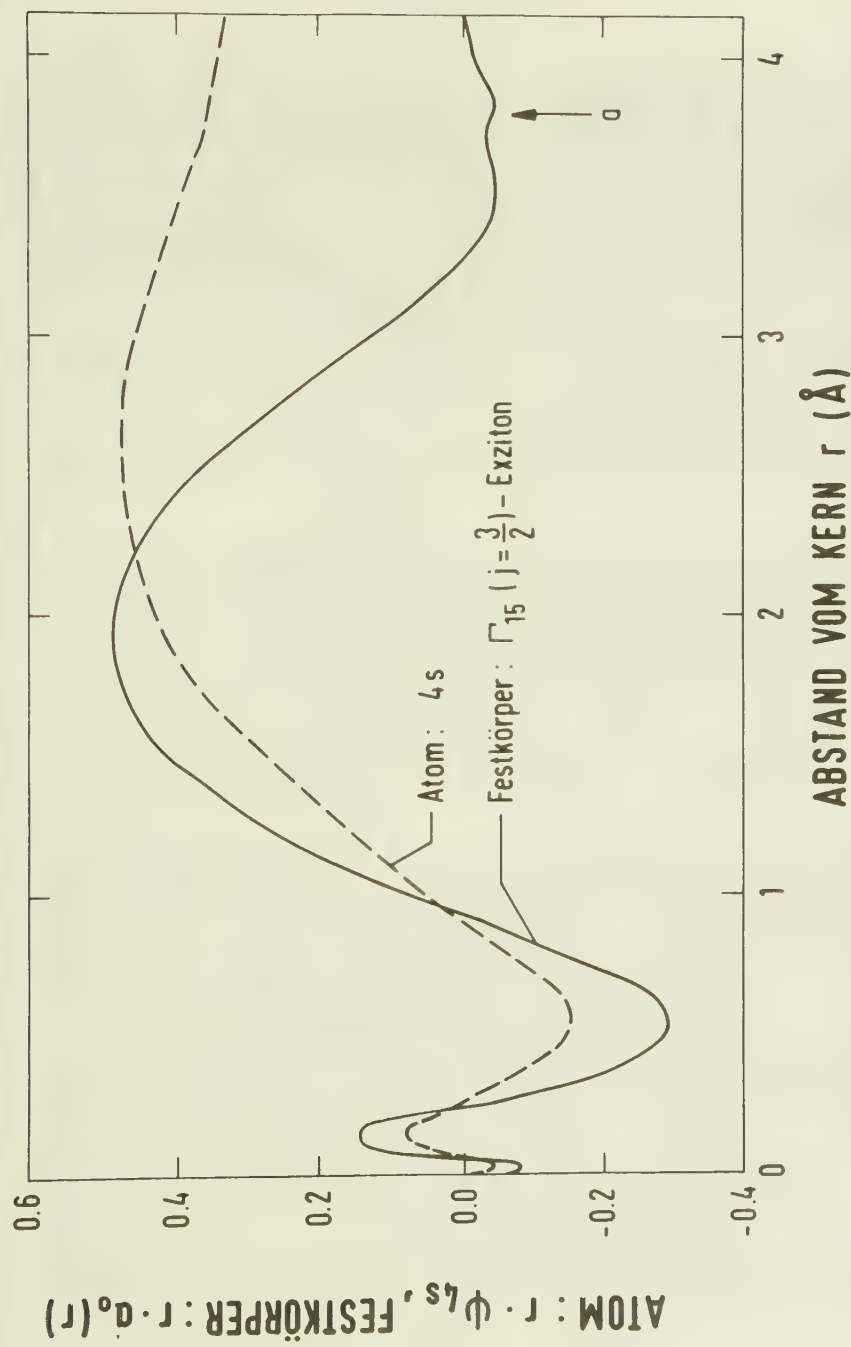


Abb. 4.24: Radialanteile der 4s-Wellenfunktion im Ar-Atom (K 58) und der Wannierfunktion für das $n = 1$ -Exziton im Ar-Festkörper nach Ref. (AAB 75). a gibt den Abstand nächster Nachbarn im Festkörper an.

tion in radialer Richtung stark komprimiert, wie Abb 4.24 zeigt. Der Grund ist die Anwesenheit nächster Nachbarn im Festkörper, deren Abstand zum benachbarten Atom mit a gekennzeichnet ist. Diese Komprimierung führt vereinfacht gesehen zu einer Erhöhung der Energieeigenwerte. An der Oberfläche fehlen in einem Halbraum die nächsten Nachbarn, eine Ausdehnung der Wellenfunktion ähnlich der im freien Atom wird möglich, d. h. man erwartet eine Energieverschiebung der Exzitonenlinien in Richtung der Anregungsenergien im Atom. Bei Ar findet man auch die zwei $n = 1$ -Oberflächenexzitonen nahe den Gaslinien (s. Tabelle 4.6).

4.4.4.3 Die Aufspaltung der Oberflächenexzitonen

Die Oberflächenexzitonen $n = 1$ bei Kr und $n = 1,2$ bei Ar spalten bei einer gewissen Schichtdicke auf. Die Energieabstände sind mit 99 meV und 79 meV (Ar) bzw. 133 meV (Kr) beträchtlich kleiner als die Spin-Bahn-Aufspaltung 184 meV und 688 meV der 3p- bzw. 4p-Ausgangsniveaus. Mehrere Möglichkeiten zur Erklärung im Rahmen des Vergleichs mit dem Volumenexziton bieten sich an:

- a) Spannungsinduzierte Aufhebung der Entartung des $j = \frac{3}{2}$ Valenzbandes am Γ -Punkt der Brillouin-Zone. Dies kann ausgeschlossen werden, da die Größe der Aufspaltung konstant bleibt bei Variation der Schichtdicke, Unterlagentemperatur, Aufdampftemperatur und -geschwindigkeit.
- b) Das niederenergetische Maximum ist das Triplettflächenexziton $J = 2$. Diese Möglichkeit erscheint unwahrscheinlich, da die Oszillatorstärke des "verbotenen" und erlaubten Oberflächenexzitons ungefähr gleich sind. Nimmt man außerdem an, daß die Austauschwechselwirkung für die Oberflächenexzitonen in erster Näherung gleich groß wie im Volumen sein soll, so ergibt sich für Ar (s. Kap. 4.2.3) ein Energieabstand zwischen $J = 2$ Triplett- und $J = 1$ Singulettexziton von 32 meV. Dieser Wert ist um einen Faktor 3 kleiner als die beobachtete Aufspaltung.
- c) Die Aufspaltung hat ihre Ursache in der longitudinal-transversal Aufspaltung (s. Kapitel 4.2.3). Longitudinale Exzitonen können im Idealfall nicht mit Licht angeregt werden, jedoch erscheint eine Anregung bei rauen Schichten möglich. Die Größe dieser Aufspaltung hängt von der Oszillatorstärke der Exzitonen ab. Da die $n = 1$ und $n = 2$ -Oberflächenexzitonen in Ar ungefähr gleich stark sind (im Gegensatz zu einer Beschreibung im Wanniermodell), erwartet man, wie beobachtet wird, eine ähnlich große Aufspaltung. Die Größenordnung der longitudinal-transversal Aufspaltung geben die Rechnungen von Andreoni et al. für Ar (AAB 75). Sie erhalten für das $n = 1$ -Volumenexziton 0.02 eV und für das $n = 1'$ -Exziton 0.19 eV. Der Abstand der $n = 1$ -Oberflächenexzitonen beträgt 0.099 eV. Gegen diese Interpretation spricht das Problem der Erzeugung longitudinaler Exzitonen mit Licht und was damit zusammenhängt, die geringe

Abhängigkeit der relativen Höhen der beiden Maxima von den Präparationsbedingungen.

- d) Die Erniedrigung der Symmetrie des Kristallfeldes an der Oberfläche führt zur Aufhebung der Entartung des $j = \frac{3}{2}$ -Valenzbandes am Γ -Punkt der Brillouinzone. Die Änderung der Symmetrie wird ausführlich im nächsten Kapitel 4.4.5 diskutiert. Im Rahmen einer Aufspaltung der Valenzbänder ist verständlich, daß der Energieabstand der beiden $n = 1$ und $n = 2$ -Oberflächenexzitonen in Ar mit 99 meV und 79 meV nahezu gleich ist, nicht verständlich ist jedoch, daß bei Kr das $n = 1$ -Oberflächenexziton aufspaltet, das $n = 2$ jedoch nicht.

4.4.5 Interpretation als Frenkelexzitonen

Die klassischen Substanzen, in denen Frenkelexzitonen beobachtet werden, sind die organischen Molekulkristalle wie z. B. Anthrazen, Tetracen, Naphthalin usw. Auch für diese Klasse von Festkörpern sind elektronische Anregungen gefunden worden, die Oberflächenexzitonen zugeordnet werden (PT 76). Insbesondere das erste Singulettexziton bei ca. $3700 \text{ \AA}$ in Anthrazen zeigt im Reflexionsspektrum scharfe Minima in der Stopbande, d. h. im Bereich negativer ϵ_1 -Werte. Diese Zusatzstrukturen liegen also anders als in den festen Edelgasen zwischen der longitudinalen und transversalen Anregungsfrequenz des Exzitons. Bei Bedeckungsversuchen (PT 76) verschwinden die Oberflächenexzitonen nicht, sondern verändern zum Teil ihre Energielage. Philpott und Turlet erklären die Existenz der Oberflächenexzitonen dadurch, daß die Polarisationsenergien für die Exzitonen in Gitterebenen nahe der Oberfläche kleiner sind als im Innern des Kristalls. Unter der Annahme, daß die Wechselwirkung nur bis zur übernächsten Gitterebene nennenswerte Beiträge zur Polarisation der angeregten Zustände liefert, ergeben sich - wie beobachtet - zwei Oberflächenexzitonen pro Volumenexziton: Eines, das in der ersten Gitterebene lokalisiert und dessen Energielage durch Deckschichten beeinflusst wird, und eines in der zweiten Gitterebene, das auf Deckschichten nicht reagiert.

Obwohl starke Unterschiede zu den organischen Molekulkristallen in der Energielage (Stopbande) und dem Verhalten bei Bedeckungsexperimenten bestehen, soll nun versucht werden, ob die Oberflächenexzitonen in den festen Edelgasen in einem Frenkelbild verstanden werden können, d. h. Ausgangspunkt für diese Betrachtung ist das Edelgasatom, dessen Resonanzanregungen in dem Festkörper durch die nächsten Nachbarn modifiziert werden. In Tabelle 4.9 sind noch einmal die Übergänge im Atom, die mit der Auswahlregel für den Gesamtdrehimpuls $J = 0 + J = 1$ verträglich sind, und die Oberflächenexzitonen aufgeführt.

Tabelle 4.9: Vergleich der Energielagen der Oberflächenexzitonen mit denen der Resonanzlinien. Alle Angaben sind in eV.

	Oberflächenexzitonen		Resonanzlinien
Ar	n = 1 { 11.709		
	11.808	11.624	$3p^6 + 3p^5 4s$
	n = 1' 11.93	11.828	$3p^6 + 3p^5 4s'$
	12.987		
	n = 2 { 13.066		dipolverbotene Übergänge $3p \rightarrow 4p$
Kr	n = 1 { 9.935	10.033	$4p^6 + 4p^5 5s$
	10.068		
	n = 1' 10.676	10.644	$4p^6 + 4p^5 5s'$
	n = 2 11.034		dipolverbotene Übergänge $4p \rightarrow 5p$
Xe	n = 1 8.209	8.437	$5p^6 + 5p^5 6s$

Die Tabelle 4.9 zeigt, daß die $n = 1$ -Oberflächenexzitonen von Ar und Kr nahe den entsprechenden Übergängen im Atom liegen. Allerdings tritt die Aufspaltung des $n = 1$ -Exzitons im atomaren Übergang $p^6 + p^5 s$ nicht auf. Bei Xe liegt die erste Resonanzlinie bei 0.23 eV höherer Energie als das Oberflächenexziton. Dazwischen findet man bei 9.37 eV das $n = 1$ -Volumenexziton. Für die $n = 2$ -Oberflächenexzitonen gibt es keine entsprechenden Übergänge. Dies ist schon aus Tabelle 4.6 ersichtlich: Nur vier in der LS-Kopplung verbotene $p^6 + p^5 p$ -Übergänge fallen in den Bereich der $n = 2$ -Exzitonen von Kr und Ar und stimmen weder in der Lage (Kr) noch in ihren Relativabständen (Ar) mit den beobachteten Oberflächenanregungen so überein, daß eine Zuordnung vernünftig erschiene.

Schon 1959 berechnete Knox im Frenkel-Peierls Modell die Anregungsenergien, Dispersion und den Absorptionsquerschnitt für die ersten beiden Volumenexzitonen in festem Ar (K 59). Die große Abweichung der Energieeigenwerte - 9 eV statt wie später gemessen 12 eV (B 62) - wird von Andreoni et al. (AAB 75) auf den großen Überlapp der 4s-Wellenfunktionen zurückgeführt, obwohl Knox die 41 nächsten Nachbarn bei seiner Rechnung berücksichtigte.

Wolff versuchte in allerjüngster Zeit ein konsistentes Bild der Volumen- und Oberflächenexzitonen in Ar und Kr ausgehend vom freien Atom zu erhalten (W 76). Er berechnete dabei die Energieeigenwerte der Konfiguration $3p^5 4s$ bzw. $4p^5 5s$ von Ar und Kr im freien Atom, eines Atoms im Potential 12 nächster Nachbarn (fcc-Gitter, O_h -Symmetrie), die wegen der van der Waals-Bindung durch Dipole dargestellt werden, eines Atoms mit 8 nächsten Nachbarn (Oberfläche des fcc-Gitters, C_{4v} -Symmetrie) und eines Atoms mit 4 nächsten Nachbarn (Monoatomare Schicht, D_{4h} -Symmetrie). Die wichtigsten Ergebnisse dieser Rechnung sind:

1. Beim Übergang von der O_h -Symmetrie (Volumen) zu C_{4v} (Oberfläche) wird die Energiedifferenz Grundzustand - angeregter Zustand kleiner, d. h. man erhält eine Verschiebung der Exzitonen an der Oberfläche zu kleineren Photonenenergien. Genau dies wird im Experiment beobachtet.
2. Schon aus reinen Symmetrieüberlegungen folgt, daß bei senkrechtem Lichteinfall an der Oberfläche drei statt zwei Exzitonen im Volumen zu beobachten sind. Dies wird in Abb. 4.25 veranschaulicht:

Beim Übergang $3p^6 \rightarrow 3p^5 4s$ (Ar) bzw. $4p^6 \rightarrow 4p^5 5s$ (Kr) erhält man zwei dipolerlaubte Endzustände 1P_1 und 3P_1 . Beim Übergang in ein kubisches Feld ergeben sich aus den vier Termen im Atom fünf Endzustände im Festkörper, von denen wieder zwei mit Licht angeregt werden können. Die Mischung der Zustände an der Oberfläche eines kubischen flächenzentrierten Kristalls führt zu drei dipolerlaubten E-Übergängen, wenn der $\vec{E}$ -Vektor des Lichtes senkrecht zur Oberflächennormalen steht, d. h. bei senkrechtem Einfall. Ist $\vec{E}$ parallel zur Normalen, so können nur die beiden A_1 -Endzustände erreicht werden. Tatsächlich werden drei Oberflächenexzitonen bei senkrechtem Lichteinfall beobachtet. Ein Test zur Gültigkeit dieser Theorie wird die Untersuchung der Winkelabhängigkeit der Oberflächenexzitonen in

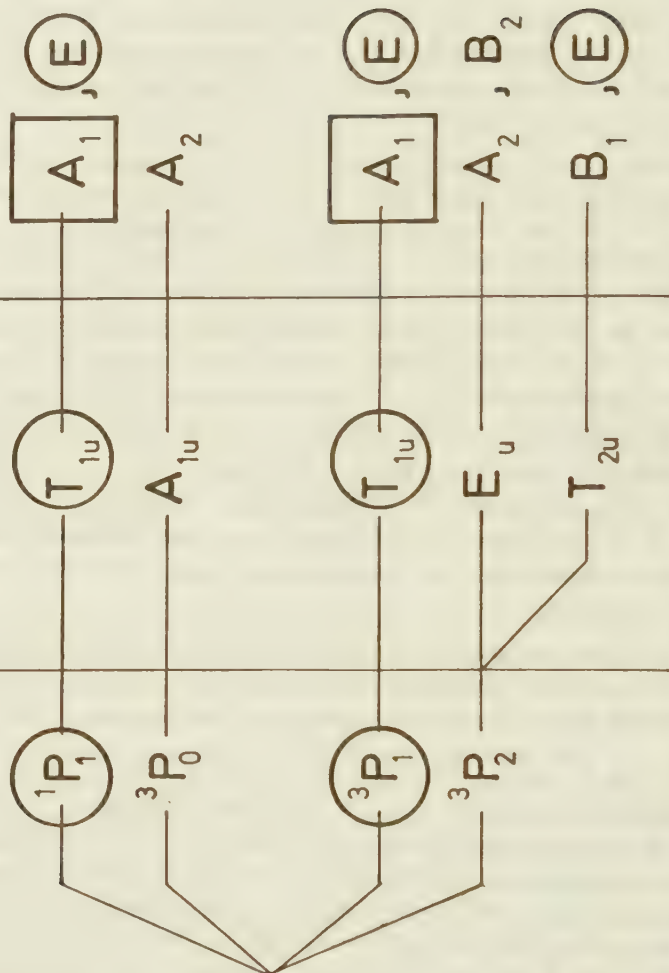


Abb. 4.25: Termschema für ein Edelgasatom in freiem Zustand, im Innern eines Festkörpers und an der Oberfläche eines Kristalls (W 76). Kreise kennzeichnen dipolerlaubte Endzustände. Auf der Oberfläche können bei senkrechtem Lichteinfall die drei E-Zustände erreicht werden, bei streifendem Einfall die beiden A_1 -Zustände.

Reflexion sein. Bei extrem streifenden Lichteinfall dürften nur noch zwei Oberflächenexzitonen zu finden sein.

Wolff hat die Relativabstände der drei $n = 1,1'$ -Oberflächenexzitonen für Ar und Kr ausgerechnet. Mit den Dipolstärken als einzigem Parameter, konnten die relativen Energielagen auf weniger als 20meV genau berechnet werden. Für die Dipolmomente ergab sich dabei der Wert von 0.5 atomaren Einheiten. Auch die berechneten Oszillatorstärken der drei Oberflächenexzitonen sind den experimentell gefundenen vergleichbar.

Diese Rechnungen von Wolff erklären für Ar und Kr die Anzahl der $n = 1$ -Oberflächenexzitonen, die relativen Energielagen und Oszillatorstärken. Es soll jedoch darauf hingewiesen werden, welche Fragen noch offen bleiben: Für Xe, das nur ein einziges Oberflächenexziton zeigt, gibt es bislang keine Rechnungen. Bei Ar und Kr treten Oberflächenexzitonen auf, die mit den $n = 2$ -Volumenexzitonen korreliert werden können. Das $n = 2$ -Oberflächenexziton von Argon ist sogar aufgespalten. Inwieweit ein lokales Frenkelbild - das sicher nicht die $n = 2$ -Volumenexzitonen, die eindeutig Wanniercharakter aufweisen, erklären kann - diese Oberflächenanregungen beschreiben kann, ist unerklärt. Bislang wurden nur relative Energielagen betrachtet. Bei einer Berechnung der Energieeigenwerte im Volumen und an der Oberfläche können durch den Überlapp der 4s (Ar)- bzw. 5s (Kr)-Wellenfunktionen mit den nächsten Nachbarn rechnerische Schwierigkeiten entstehen. So sind bei Ar die 3p-Wellenfunktionen mit einer Ausdehnung von ca. $0.8\text{\AA}$ stark lokalisiert, während die 4s-Wellenfunktionen mit $2.8\text{\AA}$ schon nahe an den Abstand nächster Nachbarn $3.8\text{\AA}$ herankommen (W 76).

5. Zusammenfassung

Monochromator

Es wurde ein hochauflösender Monochromator aufgebaut, der für die Spektroskopie von Atomen, Molekülen und Festkörpern mit der Synchrotronstrahlung des Speicherrings DORIS im Photonenenergiebereich 4 - 40 eV geeignet ist. Die experimentell ermittelte Wellenlängenauflösung beträgt $\Delta\lambda = 0.03 \text{ \AA}$ im Wellenlängenbereich 300 - 3000 $\text{\AA}$. Das entspricht in Photonenenergien einer Auflösung von 0.4 meV bei 12 eV (1000 $\text{\AA}$) bzw. 4 meV bei 40 eV (300 $\text{\AA}$). Bei üblichen Elektronenströmen von 200 mA im Speicherring stehen einem Experiment hinter dem Austrittsspalt des Monochromators im Maximum der Intensitätsverteilung (Blazewellenlänge) die Intensitäten 2×10^7 Photonen/Sekunde (0.03 $\text{\AA}$ Auflösung) bis 6×10^9 Photonen/Sekunde (0.3 $\text{\AA}$ Auflösung) zur Verfügung. Mit dieser Anlage wurden die Valenzanregungen der Edelgase Ar, Kr und Xe in gasförmigem und festem Aggregatzustand untersucht.

Atomlinien

In Absorptionsmessungen konnten für die atomar vorliegenden Edelgase sowohl die Resonanz- als auch die Autoionisationsserien der äußersten Schalen bis zu sehr hohen Quantenzahlen $n \leq 43$ verfolgt werden. Die Ergebnisse dieser Messungen sind:

- Die Störungen der Resonanzserien durch Linien zu Endzuständen mit gleicher Parität konnten für Xe bestätigt werden. Neu gefunden wurde eine Abstoßung der Anregungen, die zu den beiden Autoionisationsserien gehören.
- Der spektrale Verlauf des Wirkungsquerschnittes im Autoionisationsgebiet stimmt weitgehend mit anderen Messungen und einer neuen Rechnung von Geiger überein, bei der die Theorie von Seaton, Fano und Lu auf experimentelle Daten angewandt wird. Signifikante Abweichungen wurden in einem entscheidenden Punkt - dem Verhältnis der Wirkungsquerschnitte der ersten d- und s-symmetrischen Autoionisationslinien in Xe - gefunden.
- Das Absorptionsverhalten der hochangeregten Rydbergzustände von Edelgasen wurde erstmals in einem statischen elektrischen Feld untersucht. Dabei verschiebt sich die zweite Ionisationsgrenze $2p_{1/2}$ mit wachsender Feldstärke stärker zu kleineren Photonenenergien als man mit einem einfachen Potentialmodell erwarten würde. Im Gegensatz

zu den Autoionisationslinien mit großen Hauptquantenzahlen, die im Absorptionsspektrum verschwinden, wenn ein Feld genügender Stärke angelegt wird, konnte bei Ar im Resonanzbereich eine Serie zu s-symmetrischen Endzuständen beobachtet werden, deren Mitglieder im Feld drastisch stärker wurden. Die Linienform der Serie im Feld legt eine Interpretation als Autoionisationslinien nahe; dabei muß das elektrische Feld ein Kontinuum erzeugt haben, in das diese Anregungen zerfallen können.

Volumenexzitonen

Bei den Edelgasen Ar, Kr und Xe in festem Aggregatzustand wurden in Transmission und Reflexion die Exzitonen untersucht, die energetisch vor dem Einsatz der Interbandübergänge aus den Valenzbändern liegen. Die Messungen mit hoher Energieauflösung und Intensität liefern für die bekannten Volumenexzitonen folgende Ergebnisse:

- Die Werte für die Energielagen, Bindungsenergien, reduzierten Massen und Spin-Bahn-Aufspaltungen der Valenzbänder konnten entscheidend verbessert werden. So sind alle Angaben für Ar und Kr um ein bis zwei Größenordnungen genauer als die bisher bekannten Daten. Mit den Energielagen konnten die Wasserstoffdefekte der $n = 1$ -Exzitonen bestimmt und mit theoretischen Werten verglichen werden. Dabei zeigt sich die Unzulänglichkeit der Daten, die mit Pseudopotentialen berechnet wurden.
- Die Exzitonenreihen von Ar und Kr konnten erstmals mit einer Auflösung weit unter der natürlichen Halbwertsbreite der Anregungen gemessen werden. Für die Breiten, die von der Schichtdicke und den Präparationsbedingungen abhängen, findet man Werte ab 100 meV.
- Die Austauschwechselwirkung, welche die Oszillatorstärken und den Energieabstand der beiden $n = 1$ -Exzitonen beeinflusst, wurde für Ar bestimmt. Sie beträgt 54 meV und weicht damit beträchtlich von dem theoretisch ermittelten Wert 330 meV in einer Arbeit von Andreoni et al. ab. Die Austauschenergie erlaubt die Bestimmung der Energielagen der optisch verbotenen Triplettexzitonen.

Oberflächenexzitonen

Erstmals konnten Oberflächenexzitonen in den festen Edelgasen Ar, Kr und Xe nachgewiesen werden. Für Xe wurde ein Maximum 0.2 eV vor

der Anregungsenergie des ersten Volumenexzitons gefunden. Bei Kr beobachtet man ein Dublett und zwei einzelne Maxima etwa 0.2 eV unterhalb den Volumenzuständen $n=1, 1', 2$ und bei Ar ein Triplet 0.2 eV vor den Übergängen $n = 1, 1'$ sowie ein Dublett 0.6 eV vor dem $n = 2$ -Wannierexziton im Volumen. Die Oberflächenexzitonen sind mit Halbwertsbreiten von 20 - 50 meV zwei- bis dreimal schärfer als die Volumenanregungen.

Experimentelle Beweise, daß es sich um elektronische Anregungen an der Oberfläche der Edelgasfilme handelt, sind:

- Die Oberflächenexzitonen verschwinden bei Bedeckung der Oberfläche mit nur einer atomaren Lage Restgas oder einem anderen Edelgas. Dafür erscheinen die Oberflächenexzitonen der Edelgasdeckschicht.
- Kann man die Deckschicht durch Erhöhung der Temperatur entfernen - wie bei Ar auf Xe -, so erscheinen wieder die Oberflächenexzitonen der Unterlage.
- Die Oszillatorstärke des Oberflächenexzitons von Xe addiert sich zu der des Volumenexzitons, wenn auf dem Xe-Film Ar kondensiert wird.
- Die Transmission in den Oberflächenexzitonen ist unabhängig von der Schichtdicke der Probe; die Absorption in den Oberflächenanregungen erfolgt ausschließlich in der ersten Gitterebene.

Zur Interpretation der Energielagen der Oberflächenexzitonen wurden mehrere Modelle diskutiert. Die Verkleinerung der Bindungsenergie der Zustände nahe den $n = 2$ -Volumenanregungen wird durch Verminderung der Abschirmung zwischen Elektron und Loch an der Oberfläche verständlich. Die Oberflächenanregungen, die den $n = 1$ -Volumenexzitonen zugeordnet werden, können als stark lokalisierte Anregungen verstanden werden. Durch die vorliegenden experimentellen Daten initiierte Rechnungen von Wolff für die Anregungsenergien eines Atoms im Dipolfeld seiner nächsten Nachbarn, geben für die C_{4v} -Symmetrie der Oberfläche sowohl relative Energieabstände als auch Oszillatorstärken der ersten 3 Oberflächenexzitonen richtig wieder.

6. Literaturverzeichnis

- AAB 75 W. Andreoni, M. Altarelli und F. Bassani, Phys.Rev. B11, 2352 (1975)
- AG 66 V.M. Agranovich und V.L. Ginzburg, Spatial Dispersion in Crystal Optics and the Theory of Excitons, Interscience, New York 1966
- AOM 62 Y. Abe, Y. Osaka und A. Morita, J.Phys.Soc. Japan 17, 1576 (1962)
- APW 71 G.S. Agarwal, D.N. Pattanyak und E. Wolf, Phys.Rev.Lett. 27, 1022 (1971); Phys.Rev. B10, 1447 (1974)
- AY 73 V.M. Agranovich und V.I. Yudson, Optics Comm. 7, 121 (1973)
- B 35 H. Beutler, Z. Physik 93, 177 (1935)
- B 62 G. Baldini, Phys.Rev. 128, 1562 (1962)
- B 73 U. Backhaus, Diplomarbeit Universität Hamburg 1973, Interner Bericht DESY F41-73/11
- BHB 74 R.Z. Bachrach, S.B.M. Hagström und F.C. Brown, in Ref. KHK 74, S. 795
- BHHNZ 74 R. Brodmann, R. Haensel, U. Hahn, U. Nielsen und G. Zimmerer in Ref. KHK 74, S. 344
- C 73 K. Codling, Rep.Progr.Phys. 36, 541 (1973)
- CH 73 V.L. Carter und R.D. Hudson, J.Opt.Soc.Am. 63, 733 (1973)
- D 69 K. Dressler, Can.J.Phys. 47, 547 (1969)
- D 74 A.E. Douglas, High Resolution Vacuum Ultraviolet Spectroscopy of Diatomic Molecules, in: Chemical Spectroscopy and Photochemistry in the Vacuum-Ultraviolet, Herausgeber: C. Sandorfy, P.J. Ausloos und M.B. Robin, D. Reidel Publ. Comp. Dordrecht (1974) S. 113
- DLFK 75 T.W. Ducas, M.G. Littman, R.F. Freeman und D. Kleppner, Phys.Rev.Lett. 35, 366 (1975)
- DP 62 A.E. Douglas und J.G. Potter, Appl. Optics 1, 727 (1962)
- EFF 74 F. Evangelisti, J.U. Fischbach und A. Frova, Phys.Rev. B9, 1516 (1974)
- EFP 74 F. Evangelisti, A. Frova und F. Patella, Phys.Rev. B10, 4253 (1974)
- F 61 U. Fano, Phys.Rev. 124, 1866 (1961);
U. Fano und J.W. Cooper, Phys.Rev. 137, A 1364 (1965);
U. Fano und J.W. Cooper, Rev.Mod.Phys. 40, 441 (1968)
- F 63 W.B. Fowler, Phys.Rev. 132, 1591 (1963)
- F 66 W.B. Fowler, Phys.Rev. 151, 657 (1966)
- F 69 J.L. Fry, Phys.Rev. 179, 892 (1969)
- F 75 U. Fano, J.Opt.Soc.Am. 65, 979 (1975)
- FQ 75 B. Fischer und H.J. Queisser, Solid State Commun. 16, 1125 (1975)
- G 69 R.P. Godwin, Springer Tracts in Modern Physics 51, 1 (1969)
- G 74 J. Geiger in Ref. KHK 74, S. 28
- G 76 J. Geiger, Z. Physik A276, 219 (1976)
- GU 76 P. Gürtler, Diplomarbeit Universität Hamburg 1976
- GBW 75 G.W. Grime, J.H. Beaumont und J.B. West, Appl.Opt. 14, 2317 (1975)
- GE 75 W. Gudat und D.E. Eastman, Conf. on Physics of Compound Semiconductors, San Diego, November 1975

- H 56 H. Haken, Nuovo Cimento 3, 1230 (1956)
- Ha58 H. Haken, Phys.Chem. 16, 218 (1958); J.Phys.Chem.Solids 8, 166 (1959)
- H 58 J. Hubbard, Proc.R.Soc. A244, 199 (1958)
- H 66 J. Hermanson, Phys.Rev. 150, 660 (1966)
- H 67 J. Hermanson, Phys.Rev.Letters 18, 170 (1967)
- H 68 J. Hermanson, Phys.Rev. 166, 893 (1968)
- H 75 A. Harmsen, Diplomarbeit Universität Hamburg 1975,
Interner Bericht DESY F41-75/06
- HDZ 76 V.E. Henrich, G. Dresselhaus und H.J. Zeiger, Phys.Rev.Lett. 36, 158 (1976)
- HK 74 J. Hoshen und R. Kopelman, J.Chem.Phys. 61, 330 (1974)
- HKKS 70 R. Haensel, G. Keitel, E.E. Koch, N. Kosuch und M. Skibowski,
Phys.Rev.Letters 25, 1281 (1970)
- HKSS 69 R. Haensel, G. Keitel, E.E. Koch, M. Skibowski und P. Schreiber,
Phys.Rev.Letters 23, 1160 (1969)
- HKSS 70 R. Haensel, G. Keitel, E.E. Koch, M. Skibowski und P. Schreiber,
Opt.Comm. 2, 59 (1970)
- HKSS 74 A. Harmsen, E.E. Koch, V. Saile, N. Schwentner und M. Skibowski in
Ref. KHK 74, S. 339
- HM 51 W.R. Heller und A. Marcus, Phys.Rev. 84, 809 (1951)
- HP 66 J. Hermanson und J.C. Phillips, Phys.Rev. 150, 652 (1966)
- HT 63 J.J. Hopfield und D.G. Thomas, Phys.Rev. 132, 563 (1963)
- HTL 63 R.E. Huffman, Y. Tanaka und J.C. Larrabee, J.Chem.Phys. 39, 902 (1963)
- IP 44 D. Iwanenko und J. Pomeranchuk, Phys.Rev. 65, 343 (1944)
- K 57 W. Kohn, Phys.Rev. 105, 509 (1957)
- K 58 R.S. Knox, Phys.Rev. 110, 375 (1958)
- K 59 R.S. Knox, Phys.Chem. Solids 9, 265 (1959)
- K 63 R.S. Knox, The Theory of Excitons, Academic Press, New York (1963)
- K 71 C. Kittel, Introduction to Solid State Physics, IV. edition, J. Wiley & Sons,
New York (1971)
- KHK 74 Vacuum Ultraviolet Radiation Physics, Herausgeber: E.E. Koch, R. Haensel
und C. Kunz, Vieweg-Pergamon, Braunschweig (1974)
- KK 74 E.E. Koch, C. Kunz, Synchrotronstrahlung bei DESY, ein Handbuch für
Benutzer, DESY 1974
- KKS 76 E.E. Koch, C. Kunz und B. Sonntag, Reports in Physics 1976, im Druck
- KKW 76 E.E. Koch, C. Kunz und E.W. Weiner, Optik 1976, im Druck
- KM 73 A.B. Kunz und D.J. Mickish, Phys.Rev. B8, 779 (1973)
- KMSSHSSK 75 A.B. Kunz, D.J. Mickish, S.K.V. Mirmira, T. Shima, F.-J. Himpsel, V. Saile,
N. Schwentner und E.E. Koch, Sol. State Comm. 17, 761 (1975)
- KS 71 E.E. Koch und M. Skibowski, Chem.Phys. Letters 9, 429 (1971)
- KS 74 E.E. Koch, V. Saile, unveröffentlicht

- L 65 G. Lewin, Fundamentals of Vacuum Science and Technology, McGraw Hill Book Company, New York (1965)
- L 71 K.T. Lu, Phys.Rev. A4, 579 (1971)
- LA 75 G.J. Lapeyre und J. Anderson, Phys.Rev.Lett. 35, 117 (1975)
- LD 76 F.L. Lederman und J.D. Dow, Phys.Rev. B13, 1633 (1976)
- LF 70 K.T. Lu und U. Fano, Phys.Rev. A2, 81 (1970)
- LF 76 J. Lagois und B. Fischer, Phys.Rev.Lett. 36, 680 (1976)
- LTM 74 R. Lopez-Delgado, A. Tramer und I.H. Munro, Chem.Phys. 5, 72 (1974)
- M 49 C.E. Moore, Atomic Energy Levels, Vol. I, Natl. Bur. Std. (U.S.) Cir. 467 (1949)
- M 52 C.E. Moore, Atomic Energy Levels, Vol. II, Natl. Bur. Std. (U.S.) Cir. 467 (1952)
- M 58 C.E. Moore, Atomic Energy Levels, Vol. III, Natl. Bur. Std. (U.S.) Circ. 467 (1958)
- M 74 G.D. Mahan in Elementary Excitations in Solids, Molecules and Atoms, Herausgeber: J.T. Devreese, A.B. Kunz und T.C. Collins, Plenum Press, New York 1974, S. 93
- MAN 62 A. Morita, M. Azuma und H. Nara, J.Phys.Soc. Japan 17, 1570 (1962)
- MM 73 A.A. Maradudin und D.L. Mills, Phys.Rev. B7, 2787 (1973)
- MMRT 75 V.V. Mussil, V.K. Miloslavsky, A.I. Rybalka und N.V. Tien, Solid State Commun. 17, 1025 (1975)
- MO 69 G.D. Mahan und G. Obermair, Phys.Rev. 183, 834 (1969)
- O 68 A. Otto, phys.stat.sol. 26, K99 (1968); Z. Physik 216, 398 (1968)
- ORJSSKSS 75 Z. Ophir, B. Raz, J. Jortner, V. Saile, N. Schwentner, E.E. Koch, M. Skibowski und W. Steinmann, J.Chem.Phys. 62, 650 (1975)
- OT 67 Y. Onodera und Y. Toyozawa, J.Phys.Soc. Japan 22, 833 (1967)
- P 74 M.R. Philpott, J.Chem.Phys. 60, 1410 (1974)
- P 75 Physics Today, S. 17 (Nov. 1975)
- Pu 75 D. Pudewill, Diplomarbeit Universität Hamburg 1975, Interner Bericht DESY F41-75/08
- PHSSSK 76 D. Pudewill, F.-J. Himpsel, V. Saile, N. Schwentner, M. Skibowski und E.E. Koch, phys.stat. sol. (b) 74, 485 (1976)
- PHSSSKJ 76 D. Pudewill, F.-J. Himpsel, V. Saile, N. Schwentner, M. Skibowski, E.E. Koch und J. Jortner, J.Chem.Phys. (im Druck); DESY SR-75/17
- PK 59 J.C. Phillips und L. Kleinman, Phys.Rev. 116, 287 (1959)
- PPCBK 71 Y. Petroff, R. Pinchaux, C. Chekroun, M. Balkanski und H. Kamimura, Phys.Rev. Letters 27, 1377 (1971)

- PT 76 M.R. Philpott und J.-M. Turlet, J.Chem.Phys. 64, 3852 (1976);
in den Ref. 1-7 dieser Arbeit sind die Veröffentlichungen zu Oberflächen-
exzitonen in organischen Molekulkristallen zusammengefaßt.
- R 42 G. Racah, Phys.Rev. 61 537 (1942)
- R 67 M.H. Reilly, J.Phys.Chem. Solids 28, 2067 (1967)
- R 70 U. Rössler, phys.stat.sol. (b) 42, 345 (1970)
- R 75 P.R. Rimbey, phys.stat.sol. (b) 68, 617 (1975)
- RS 73 U. Rössler und O. Schütz, phys.stat.sol. (b) 56, 483 (1973)
- S 46 J. Schwinger, Phys.Rev. 70, 798 (1946)
- S 49 J. Schwinger, Phys.Rev. 75, 1912 (1949)
- S 66 M.J. Seaton, Proc.Phys.Soc. (Lond.) 88, 801 (1966)
- S 67 J.A.R. Samson in Techniques of Vacuum Ultraviolet Spectroscopy,
John Wiley & Sons, New York (1967)
- S 69 V.I. Sugakov, Ukr.Fiz.Zh. 14, 1425 (1969); 15, 2060 (1970);
Soviet Phys. - Solid State 14, 1711 (1973)
- S 71 M. Skibowski, III. Intern. Conference on Vacuum Ultraviolet Radiation
Physics, Tokyo 1971
- S 73 I.T. Steinberger, J.Appl.Opt. 12, 614 (1973); Auswertung der Daten von
S.R. Scharber, Jr. und S.E. Webber, J.Chem.Phys. 55, 3985 (1971)
- S 74 N. Schwentner, Dissertation Universität München 1974,
Interner Bericht DESY F41-75/04
- Sa 74 V. Saile, Kramers-Kronig Analyse der Daten von Ref. H75
- S 76 B. Sonntag in Rare Gas Solids, Herausgeber: M.L. Klein und J.A. Venables,
Academic Press, New York (im Druck)
- Sa76 Beobachtung bei Messungen an dicken Schichten ($\lambda > 100 \text{ \AA}$)
- SA 73 I.T. Steinberger und U. Asaf, Phys.Rev. B8, 914 (1973)
- SAS 70 I.T. Steinberger, C. Atluri und O. Schnepf, J.Chem.Phys. 52, 2723 (1970)
- SHKSS 74 N. Schwentner, A. Harmsen, E.E. Koch, V. Saile und M. Skibowski in
Ref. KHK 74, S. 792
- SHSSSK 75 N. Schwentner, F.-J. Himpsel, V. Saile, M. Skibowski, W. Steinmann
und E.E. Koch, Phys.Rev.Letters 34, 528 (1975)
- SS 67 M. Skibowski und W. Steinmann, J.Opt.Soc.Am. 57, 112 (1967)
- SS 69 A.C. Sincock und B.L. Smith, Phys.Rev. 181, 1297 (1969)
- ST 68 A.A. Sokolov und J.M. Ternov, Synchrotron Radiation, Oxford Pergamon
Press, 1968 (Übersetzung aus dem Russischen)
- USP US Patent Nr. 3,090,863
- W 76 H.W. Wolff, persönliche Mitteilung; eine Veröffentlichung wird vorbereitet
- Y 70 K. Yoshino, J.Opt.Soc.Am. 60, 1220 (1970)
- YT 75 K. Yoshino und Y. Tanaka, Atomic Spectroscopy, Symposium, Gaithersburg,
Sept. 1975
- ZBB 72 R. Zeyher, J.L. Birman und W. Brenig, Phys.Rev. B6, 4613 (1972)

Die Voraussetzungen für diese Arbeit, die in den Jahren 1973 bis 1976 am Deutschen Elektronen-Synchrotron in Hamburg entstand, wurden von den Herren Dr. E. E. Koch, Dr. M. Skibowski und Prof. Dr. W. Steinmann geschaffen. Ihnen gilt mein besonderer Dank. Sie haben mich beim Aufbau der Apparatur, bei der Durchführung der Experimente und in zahlreichen Diskussionen mit Rat und Tat unterstützt.

Herrn Dr. M. Skibowski danke ich darüber hinaus für die Anregung und Betreuung dieser Arbeit.

Einen großen Beitrag zum Gelingen der Arbeit haben die Herren Dr. N. Schwentner und E. W. Weiner geleistet. Für ihre freundschaftliche Hilfe bei der Lösung physikalischer bzw. technischer Probleme danke ich ihnen.

Den Herren P. Gürtler und A. Kozevnikov (Technische Universität Tomsk, UdSSR) danke ich für die große Unterstützung beim Aufbau der Apparatur und bei der Durchführung der Experimente.

Viele Mitglieder der Gruppe F 41 haben mit Ratschlägen und Diskussionen die Arbeit gefördert. Dafür danke ich ihnen. Namentlich den Herren Dipl.-Phys. R. Brodmann, Dipl.-Phys. U. Hahn, Dipl.-Phys. F.-J. Himpsel, R. Kanese und Dipl.-Phys. H. W. Wolff möchte ich für ihre Hilfe Dank sagen.

Fräulein I. Meglin hat die mühevollen Schreibarbeit zu dieser Dissertation durchgeführt. Dafür möchte ich ihr herzlich danken.

Lebenslauf

Am 25.3.1947 wurde ich als Sohn des Arztes Dr. med. Walter Saile und seiner Ehefrau Marianne, geb. Roth, in Bad Mergentheim geboren.

Vom April 1954 bis April 1958 besuchte ich die Grundschule in Mulfingen und danach das Progymnasium in der Kreisstadt Künzelsau (Baden-Württemberg). Im März 1961 wechselte ich zum Kepler-Gymnasium in Freudenstadt und ab Oktober 1962 besuchte ich das Hohenstaufen-Gymnasium in Göppingen. Dort legte ich im Oktober 1966 die Reifeprüfung ab.

Im Wintersemester 1966/67 begann ich an der Universität Hamburg das Studium der Physik. Meine Diplomarbeit mit dem Thema: "Reflexion und Photoemission der Cäsiumhalogenide im Bereich der Anregungen des Cs^{+5p} -Niveaus" führte ich in den Jahren 1971 - 1973 am II. Institut für Experimentalphysik der Universität Hamburg unter Anleitung von Herrn Dr. M. Skibowski von der Universität München durch. Im Juni 1973 bestand ich die Diplomprüfung.

Anschließend begann ich an der Sektion Physik der Universität München unter Leitung von Herrn Dr. M. Skibowski mit der Arbeit zu meiner Dissertation. Die Experimente dazu führte ich als Gast am Deutschen Elektronen-Synchrotron DESY in Hamburg durch.

